This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

3 3433 06637520 9

VGH
Niaud.

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

DE LA

PILE ÉLECTRIQUE

PARIS

TYPOGRAPHIE GEORGES CHAMEROT

19, rue des Saints-Pères, 19

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

DE LA

PILE ÉLECTRIQUE

PAR

ALFRED NIAUDET

DEUXIÈME ÉDITION REVUE ET AUGMENTÉE

AVEC 56 GRAVURES DANS LE TEXTE

PARIS
LIBRAIRIE POLYTECHNIQUE
J. BAUDRY, LIBRAIRE-ÉDITEUR
15, RUE DES SAINTS-PÈRES, 15
LIÈGE, MÊME MAISON

1880

Tous droits réservés.

OCT
12
1900
4152

PRÉFACE

DE LA DEUXIÈME ÉDITION

Dans la première édition de cet ouvrage publiée en 1878, nous faisions remarquer qu'aucun ouvrage n'avait encore été publié qui fût consacré spécialement aux piles. Notre livre est resté jusqu'ici le seul, et les encouragements bienveillants qu'il nous a valus nous décident à donner une édition nouvelle.

Nous nous sommes efforcé d'améliorer l'ouvrage au point de vue de la correction et de l'exécution typographiques; nous l'avons quelque peu étendu en ajoutant à leur place toutes les piles nouvelles qui méritent l'attention.

Nous avons d'ailleurs conservé le même plan général qui nous paraît s'imposer. Il faut nécessairement commencer par les éléments à un liquide, qui, historiquement et logiquement, se présentent les premiers. A cette première partie se rattachent naturellement l'exposition des principes, les définitions des termes, et l'étude du phénomène de la polarisation dans laquelle est toute la difficulté du sujet.

On est ainsi amené à traiter des piles à deux liquides dans lesquelles la polarisation est supprimée ou réduite,

suivant les cas ; la description de ces appareils fait l'objet de la seconde partie.

Dans la troisième sont groupées un certain nombre de piles qui n'entrent pas dans les cadres précédents.

L'ouvrage se termine par une série de tables utiles ou indispensables aux personnes qui veulent chercher à perfectionner les piles connues ou en combiner de nouvelles.

Nous n'avons pas entrepris d'exposer la théorie de la pile ; nous nous sommes borné à l'observation directe des faits, et à l'indication des réactions chimiques principales qui se produisent dans les couples voltaïques. Cet ouvrage peut être lu sans peine par les personnes étrangères aux mathématiques et même à la physique ; il ne suppose que la connaissance des premiers principes de la chimie.

Nous avons l'intention d'aller plus loin dans un autre ouvrage et de pousser davantage l'étude des phénomènes de l'électricité ; les faits exposés dans le présent volume nous serviront alors de point de départ.

Décembre 1879.

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE

DE LA

PILE ÉLECTRIQUE

PREMIÈRE PARTIE

PILES A UN SEUL LIQUIDE

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION

Origine du nom de la pile. — Première idée de la pile. — Propriétés du zinc amalgamé. — Inconstance des piles simples. — Association des éléments de pile en tension.

Une *pile* est un appareil propre à fournir un flux continu d'électricité, auquel on donne le nom de *courant électrique*.

Si l'on voulait faire une énumération complète, il faudrait signaler :

1° Les *piles hydro-électriques*, à l'étude desquelles le présent ouvrage est consacré ;

2° Les *piles thermo-électriques*, qui n'ont reçu jusqu'ici que peu d'applications.

Il convient de dire, d'ailleurs, que les piles ne sont pas les seuls appareils propres à produire des courants ; certaines machines produisent des effets tout semblables.

Origine du nom de la pile

L'invention des piles électriques est due à Volta, professeur de physique à Pavie, et remonte à l'année 1800.

L'une des premières qu'il construisit était formée d'un certain nombre de disques de zinc, de cuivre et de drap *empilés* les uns sur les autres. On en montre des modèles dans tous les cours de physique, et la figure 1 (1) montre l'aspect de cet instrument dit *pile à colonne* et qui n'a plus aujourd'hui qu'un

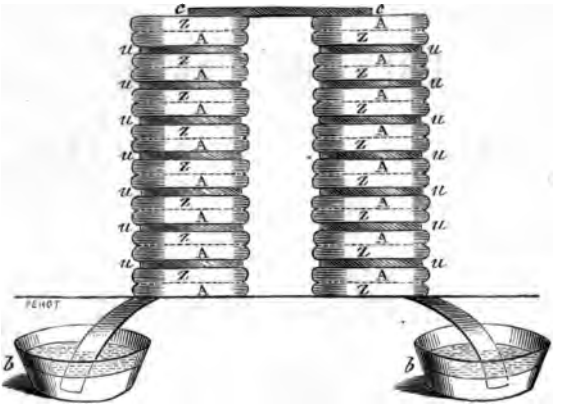

Fig. 1.

intérêt historique ; c'était une *pile* de plaques. Le nom particulier de cet appareil a été conservé pour tous ceux, de formes si diverses, qui ont été imaginés depuis.

Ce nom a été adopté dans presque toutes les langues de l'Europe. D'abord dans les langues latines : en italien, espagnol et portugais on dit *pila;* dans les langues slave, russe, polonaise, etc., c'est encore *pile*. En anglais, on dit quelquefois *pile* comme en français : la prononciation seule diffère, mais le plus souvent on dit *battery*, mot d'une origine toute différente. En allemand, on dit *Säule*, qui veut dire colonne; l'origine historique est encore la même, quoique le mot soit différent.

(1) La figure 1 est un fac-similé de la première image qui ait été publiée de la pile. Elle se trouve dans les *Philosophical Transactions* pour 1800.

Première idée de la pile

Si l'on plonge dans de l'eau acidulée à l'acide sulfurique une lame de zinc du commerce, une action très vive a lieu; le zinc se dissout, et une quantité considérable d'hydrogène se dégage. C'est même là le procédé employé généralement pour la préparation du gaz hydrogène.

Mais si, au lieu du zinc ordinaire qui contient des impuretés, on emploie du zinc distillé parfaitement pur, l'action devient extrêmement lente, les bulles d'hydrogène restent attachées à la lame et la protégent contre l'action ultérieure de l'acide.

Fig. 2.

Si maintenant on place dans le même liquide une lame ou un fil de platine, aussitôt que les deux métaux se touchent par un point (fig. 2), l'action prend une grande énergie; le zinc se dissout et l'hydrogène se dégage, mais sur le platine et non plus sur le zinc. Aussitôt que le contact des deux métaux cesse, toute action sur le zinc et tout dégagement d'hydrogène sont suspendus.

Cette importante expérience, due à De La Rive, jettera beaucoup de jour sur tout ce qui suivra. Elle réussit également en substituant au platine de l'argent, du cuivre et même du fer; elle réussit encore quand le contact des deux métaux a lieu dans le liquide ou hors du liquide. Elle permet d'expliquer

la différence d'action de l'acide sulfurique sur le zinc pur et le zinc impur; les particules hétérogènes (de fer ou d'autres métaux) qui se trouvent à la surface du zinc du commerce jouent le même rôle que le platine; on observe, en effet, que l'hydrogène ne se dégage qu'en des points bien circonscrits et que, au bout d'un certain temps, la surface est devenue rugueuse, ce qui montre que l'attaque a été beaucoup plus vive dans certains points que dans d'autres.

Reprenons l'expérience fondamentale de De La Rive. Supposons que les deux métaux ne se touchent pas dans le liquide, mais en dehors, comme le montre la figure 2. L'action chimique se produit dans le liquide comme nous l'avons dit plus haut.

Elle se produit encore si, au lieu de mettre les deux lames métalliques en contact direct, on les met en contact l'une avec la partie supérieure, l'autre avec la partie inférieure de la langue, et on perçoit une légère sensation comme d'une faible secousse électrique et un goût particulier.

Si l'on place sur la partie sèche du zinc une bande de papier trempé dans de l'iodure de potassium, et qu'on touche ce papier humide avec le platine, on voit une tache bleue se produire immédiatement, ce qui montre que l'iodure a été décomposé.

Ces expériences peuvent être encore faites si l'on attache au zinc et au platine deux fils métalliques même très longs et qu'on opère avec les extrémités libres de ces fils. Enfin, si l'on place l'un de ces fils dans le voisinage d'une aiguille librement suspendue, on la voit dévier légèrement de sa direction nord-sud, aussitôt que le contact est établi entre les extrémités libres des fils.

Ces différentes observations autorisent à dire qu'il se produit dans ces fils métalliques un phénomène particulier, qui est la cause des diverses actions, physiologique (sur la langue), chimique (sur l'iodure de potassium), magnétique (sur l'aiguille aimantée).

L'analogie de ces phénomènes avec ceux que produisent les machines électriques à plateau de verre, et connus longtemps auparavant, est facile à saisir; on dit qu'un *courant électrique* parcourt le fil; et l'on voit, par tous ses effets, qu'il agit d'une manière continue.

On appelle *électrodes* les deux lames métalliques qui plongent dans le liquide (fig. 3), *rhéophores* les fils métalliques plus ou moins longs attachés aux électrodes et qui permettent de transporter à distance les effets produits par la pile.

Les rhéophores sont, en général, courts et aboutissent souvent à un fil métallique plus long *c c c c* auquel on donne le nom de *conducteur*.

On appelle *circuit* du courant l'ensemble formé par la pile, les rhéophores et le conducteur solide ou liquide, parcourus par le courant; dans les expériences citées plus haut, la langue et le papier ioduré faisaient partie du circuit.

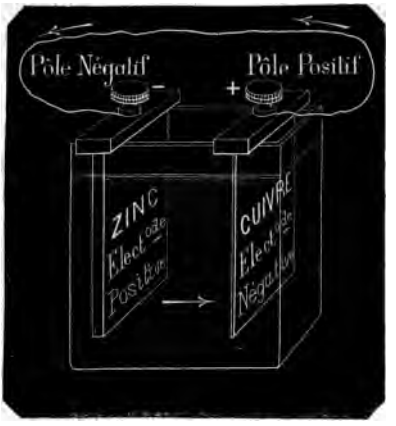

Fig. 3.

Tout appareil producteur d'un courant est bien une *pile;* cependant l'appareil simple mentionné ci-dessus (fig. 3) est, plus exactement, un *élément de pile* ou un *couple,* et la réunion de plusieurs couples ou éléments groupés, comme nous l'avons dit, est proprement une pile.

On dit que le circuit est *ouvert* quand en un point quelconque le conducteur est coupé, quand il y a une solution de continuité dans le circuit; tous les effets du courant cessent alors et on dit que le *courant ne circule pas* ou vulgairement *ne passe pas.* On *ferme le circuit* quand on met en contact les deux parties du conducteur qui étaient séparées et le courant commence immédiatement à passer.

On dit qu'une pile est en *court circuit* quand le conducteur qui relie ses pôles a une résistance nulle, c'est-à-dire quand il est très court; cette expression reviendra souvent dans la suite du présent ouvrage.

On est convenu de dire que, *dans le conducteur, le courant marche du pôle positif de la pile* + (lame de cuivre *c*) *au pôle négatif* — (lame de zinc, *z*); on admet ainsi implicitement un transport de l'un à l'autre de ces points d'un fluide particulier; disons en passant que cette manière d'envisager les choses, après avoir été abandonnée dans la science, tend à être reprise avec quelques changements, de telle sorte que le langage conventionnel qu'on n'avait pas changé se trouve de nouveau d'accord avec les idées théoriques admises.

Cette convention une fois faite, on est conduit à admettre que, *dans la pile, le courant marche du pôle négatif au positif* (fig. 3).

Le couple formé d'électrodes de zinc et de cuivre plongées dans l'acide sulfurique est plus particulièrement connu sous le nom de Volta; en changeant la nature du liquide et des électrodes, on peut obtenir des couples en nombre indéfini, qui produisent tous les mêmes effets, avec un degré variable d'énergie.

Propriétés du zinc amalgamé

Nous avons montré dans ce qui précède comment le zinc pur et le zinc ordinaire du commerce se comportent différemment dans les couples voltaïques ou éléments de pile.

Il résulte de là que, quand on emploie du zinc pur, il n'y a pas de courant local à sa surface, et que l'électricité produite passe tout entière dans le circuit interpolaire, et qu'enfin l'hydrogène se dégage sur le cuivre.

Si, au contraire, on emploie du zinc impur ou du commerce, le dégagement d'hydrogène a lieu, pour la plus grande partie, sur sa surface; il y a lieu d'en conclure qu'une très grande partie de l'action chimique est perdue pour la production du courant électrique.

Ainsi, dans la construction des piles, l'emploi du zinc pur présente des avantages très importants; mais cette matière est

d'un prix tout à fait inabordable, et l'on peut presque dire que c'est une curiosité de laboratoire.

Heureusement on a découvert un artifice assez simple pour donner au zinc du commerce les propriétés du zinc pur. Il suffit pour cela de l'amalgamer, c'est-à-dire de répandre du mercure à sa surface, de manière à y constituer une couche d'amalgame de zinc. Cet amalgame est un alliage ou, en d'autres termes, une combinaison de zinc et de mercure.

L'expérience montre que le zinc amalgamé, plongé dans l'acide sulfurique étendu d'eau, n'y est presque pas attaqué, et que, si on l'emploie comme électrode positive d'un couple voltaïque, il ne donne pas lieu à des actions locales; le dégagement d'hydrogène a lieu tout entier sur l'électrode négative, de cuivre ou de platine.

En un mot, le zinc amalgamé présente, pour l'emploi dans les piles, les mêmes avantages que le zinc chimiquement pur, et, sauf des exceptions que nous indiquerons, il y aura toujours lieu d'amalgamer le zinc.

Inconstance des piles simples

Tous les éléments dont nous avons parlé dans ce qui précède, formés de deux électrodes plongeant dans un liquide, présentent l'immense inconvénient que leur action décroît très rapidement à partir des premiers instants de l'action.

Cette décroissance tient à deux causes que nous allons analyser sommairement ici.

La première est l'appauvrissement en acide du liquide; on comprend facilement que l'eau acidulée au centième agisse moins énergiquement que l'eau au dixième; cette cause d'affaiblissement de la pile ne se fait sentir qu'au bout d'un certain temps, et on la combat facilement en ajoutant de temps à autre de l'acide dans le liquide (1).

La seconde est le dépôt d'hydrogène qui se fait sur le cuivre; si l'on interrompt le courant pendant un temps suffisant pour

(1) On verra plus loin que l'appauvrissement du liquide n'a pas pour effet de diminuer la cause productrice de l'électricité, mais presque uniquement d'augmenter la résistance que le liquide lui-même de la pile oppose au passage de l'électricité.

que l'hydrogène se dégage, on voit à la nouvelle fermeture du circuit l'intensité reprendre sa première valeur; il suffit même d'agiter la lame de cuivre pour faire dégager le gaz et rendre au courant son intensité initiale.

Les piles dites *constantes* sont celles dans lesquelles est écartée cette seconde cause d'affaiblissement qu'on appelle *polarisation de l'électrode.* La présence de l'hydrogène sur l'électrode crée au passage du courant une double résistance : une *résistance passive* et une *résistance active;* c'est cette dernière qu'on appelle proprement polarisation de l'électrode. Supprimer ces résistances en supprimant le dégagement d'hydrogène, c'est *dépolariser l'électrode.* Il est très important de bien comprendre tout ce qui tient à cette question; là est toute la difficulté du perfectionnement des piles; nous y reviendrons souvent dans la suite de cette exposition.

Diverses raisons ont conduit à appeler *électrode positive* celle qui représente le pôle négatif de l'élément (zinc, dans la pile de Volta), et *électrode négative* celle qui représente le pôle positif (cuivre ou platine, dans les éléments qui nous ont occupé jusqu'ici).

L'une de ces raisons a été indiquée plus haut, c'est que le courant entre dans le liquide de la pile par le pôle négatif et en sort par le positif; en d'autres termes, l'*électrode positive* est celle par laquelle l'électricité entre dans l'élément.

Si excellentes que soient cette raison et les autres que nous donnerons plus loin pour le choix de ces dénominations, on ne peut nier qu'elles ne soient difficiles à employer. En réalité, on peut échapper à cette difficulté en parlant du pôle positif et du pôle négatif, quand on veut désigner les électrodes correspondantes; c'est là ce que font la plupart des praticiens; mais, si l'on veut employer les termes absolument propres et scientifiques, il faut avoir grand soin de ne pas les appliquer à rebours, car on arrive à la confusion par une maladroite recherche de la précision dans le langage.

Nous trouvons dans l'excellent livre *Daniell's Introduction to Chemical Philosophy*, une autre dénomination peu employée en général, mais qui devrait l'être, parce qu'elle présente l'expression d'un fait, et ne se rattache pas à des idées théoriques, toujours discutables. Il appelle *électrode génératrice,* celle qui servient dans l'action chimique; c'est le zinc dans l'élément

ue nous avons considéré. Il appelle *électrode conductrice*, elle qui n'est pas attaquée et qui sert, cependant, à compléter élément.

On peut également appeler la première *électrode soluble*.

Association des éléments de pile en tension

Nous avons décrit plus haut le couple le plus simple qu'on puisse disposer (fig. 3) composé de deux électrodes de cuivre et de zinc plongeant dans de l'eau acidulée.

L'élément de la pile à colonne de Volta ne diffère en rien d'essentiel de celui-là; il se compose de deux disques, l'un de cuivre, l'autre de zinc, séparés par une rondelle de drap mouillé d'eau acidulée.

Deux réophores ou fils de cuivre sont soudés à ces deux disques et conduisent le courant jusqu'à l'appareil sur lequel on veut le faire agir.

Mais, comme nous l'avons indiqué sommairement dès le début, Volta plaça sur ce premier groupe de trois disques (zinc, drap mouillé, cuivre) un second groupe entièrement identique et disposé dans le même ordre, puis un troisième, un quatrième et ainsi de suite.

Ces disques, en nombre variable, dont le premier, à la partie inférieure, est de zinc, et le dernier, à la partie supérieure, est de cuivre, constituent la pile de Volta.

Volta se rendit compte par des moyens délicats que la force du courant allait en augmentant à mesure qu'on augmentait le nombre des éléments, et fit l'une des inventions les plus brillantes des temps modernes.

Il montra ainsi qu'il était possible d'ajouter une source d'électricité à une autre et à une troisième, de manière à obtenir une source multiple d'une puissance indéfiniment croissante.

Quoique trois quarts de siècle aient déjà passé sur cette découverte, il n'est pas certain qu'on en ait encore senti toute la fécondité, et il est probable qu'on en tirera encore des conséquences inattendues.

Il est remarquable que Volta fit à la fois une invention et une découverte; il inventa un appareil, une machine, un outil,

qui a vu en recevoir les plus nombreuses applications; en même temps il découvrit l'un des principes les plus féconds de la physique et lui ouvrit une voie nouvelle.

Si l'on voulait montrer l'augmentation de force de la pile avec le nombre des éléments ou groupes de trois disques, le moyen le plus simple consisterait à faire agir le courant sur un galvanomètre ou une boussole; on verrait la déviation de l'aiguille galvanométrique croître avec le nombre des éléments; c'est, d'ailleurs, là une vérité fondamentale que les expériences vérifient à chaque instant.

L'électrode cuivre de l'élément de Volta (fig. 3) est le *pôle positif*, l'électrode zinc le *pôle négatif de l'élément*.

Quand les éléments sont empilés ou *réunis en tension* comme dans la pile de Volta, le *pôle positif de la pile* est celui du dernier élément qui le compose, et le *pôle négatif de la pile* est celui du premier élément.

Pour donner une définition exacte du *pôle positif d'une pile* ou d'un élément de pile, il faut dire que c'est celui d'où part le courant circulant dans le conducteur extérieur, et que le *pôle négatif* est celui vers lequel marche ce même courant, comme le montrent les flèches (fig. 3).

Et pour être complet, il faut ajouter comment le sens du courant se reconnaît; le fil qui le parcourt étant placé au-dessus d'une aiguille aimantée librement suspendue, fait dévier le pôle nord de l'aiguille vers l'ouest quand le courant va du sud au nord. Une manière de parler plus générale a été proposée par Ampère; elle consiste à personnifier le courant et à supposer qu'il *va des pieds à la tête d'un bonhomme regardant l'aiguille; le pôle nord de l'aiguille dévie vers la gauche du bonhomme*.

Ces préliminaires posés, nous pouvons entrer dans la description des principales dispositions de la pile de Volta.

Pile à couronne de tasses

On répète généralement que la pile à colonne fut la première que disposa Volta. Cela n'est pas exact, la *pile à couronne de tasses* est antérieure, et à notre point de vue actuel, elle était bien préférable. Une série de verres ou de *tasses* étaient disposés en cercle ou en *couronne;* des lames de zinc et cuivre étaient à cheval sur deux vases, le zinc plongeant dans l'un et le cuivre dans l'autre.

Cette pile est vraiment le prototype de toutes celles qui existent aujourd'hui et sera pour nous le modèle auquel nous rapporterons toutes les autres.

Il est intéressant de noter que Volta ne réalisa la pile à colonnes qu'ensuite, en vue de produire un instrument transportable qui pût être sans trop de difficulté porté dans les hôpitaux pour les usages médicaux.

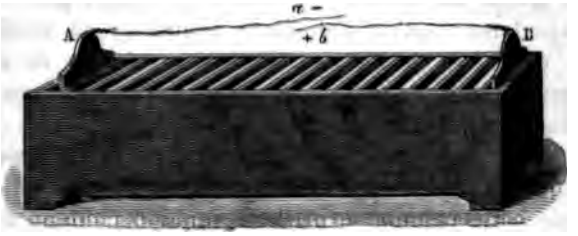

Fig. 4.

Pile de Cruikshanks

Cette pile (fig. 4), ainsi nommée du nom de son auteur, se compose d'une auge de bois enduite intérieurement de glu marine et divisée en cellules séparées par des cloisons métalliques; ces lames de séparation sont composées de deux feuilles, l'une de zinc, l'autre de cuivre, soudées ensemble. Elles sont montées de telle façon que toutes les lames de zinc sont du même côté et toutes celles de cuivre de l'autre. Les cellules ainsi constituées dans l'auge de bois sont remplies à peu près complètement d'eau acidulée, et, si elles sont bien étanches, la pile ainsi constituée est très satisfaisante.

Cette disposition n'a plus guère qu'un intérêt historique; elle fut adoptée pour la grande pile donnée par Napoléon Ier à l'École polytechnique, qui servit aux importants travaux de Gay-Lussac et Thénard.

Il est superflu d'énumérer les inconvénients de la pile de Cruikshanks aujourd'hui abandonnée; nous ferons remarquer seulement l'impossibilité dans laquelle on se trouve de changer les plaques de zinc quand elles ont été détruites partiellement par l'action de l'acide.

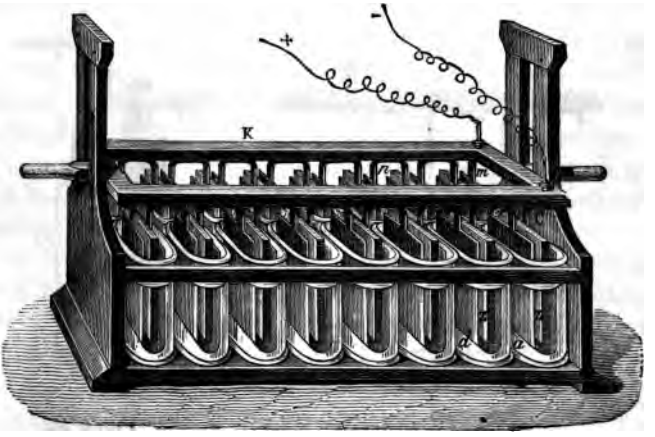

Fig. 5.

Pile de Wollaston

Cette impossibilité ne se rencontre plus au même degré dans la disposition représentée figure 5 et combinée par Wollaston.

Les couples de lames métalliques (zinc et cuivre) sont attachés à une traverse de bois qui permet de les enlever ou de les plonger tous à la fois dans les vases de verre correspondants.

Cet arrangement est excellent et est encore employé très fréquemment, en Suisse notamment, dans le service télégraphique, avec des modifications que nous ferons connaître plus loin.

Wollaston fit, d'ailleurs, un autre changement aux combinai-

sons adoptées avant lui; il plaça la plaque de zinc au milieu et l'entoura d'une feuille de cuivre, de manière à donner à l'électrode de cuivre une surface double de celle du zinc. Cette disposition a plusieurs raisons d'être; nous croyons devoir y insister.

1° Quand deux lames plongent dans un liquide, les surfaces qui se regardent concourent presque seules à la production du courant; les autres faces peuvent être recouvertes d'un enduit isolant sans que le courant en soit notablement diminué. Dans

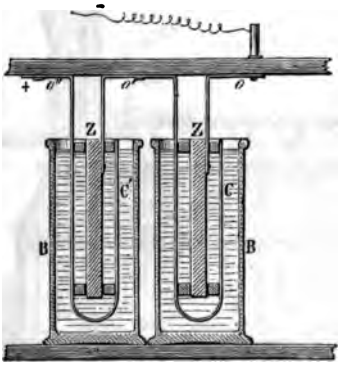

Fig. 5 *bis*.

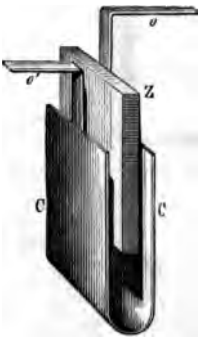

Fig. 5 *ter*.

la disposition de Wollaston, les deux faces du zinc deviennent actives.

On pourrait objecter que la disposition inverse présenterait les mêmes avantages et qu'on pourrait avoir une plaque de cuivre entre les deux plaques de zinc, de manière à utiliser les deux faces de cuivre et la moitié seulement de la surface du zinc. Mais ce dernier métal s'usant rapidement sous l'action de l'acide, on voit qu'il y a intérêt à réduire au minimum la surface du zinc, tandis qu'il n'y a aucun inconvénient à augmenter la surface plongée du cuivre, puisque ce métal n'est pas attaqué par l'acide sulfurique étendu.

Il y a intérêt, disons-nous, à réduire au minimum la surface du zinc; en effet, lorsque la pile ne fonctionne pas et que, cependant, les électrodes restent plongées dans le liquide, l'attaque du zinc continue de se produire, quoique avec moins d'intensité, et cette usure du zinc est en pure perte. Or, cette

sure est évidemment en proportion avec la surface plongée; onc il est à propos de n'avoir que la moindre surface possible e zinc ou mieux de n'avoir aucune partie de cette surface qui oit inutile ou médiocrement utile à la production du courant.

2° On a vu plus haut que, sur l'électrode positive, se dégage le l'hydrogène, et nous avons dit que cette *polarisation de l'électrode* était une cause d'affaiblissement du courant de la pile.

Si l'hydrogène se dégageait immédiatement, c'est-à-dire au ur et à mesure de la production, il ne diminuerait pas d'une manière appréciable la production de l'électricité; mais il ne se dégage pas, ou du moins pas en totalité, et ce qui en reste agit pour réduire notablement l'intensité du courant produit. Il est clair qu'une certaine quantité d'hydrogène se produisant sur l'électrode positive agira d'autant plus rapidement que la surface sera moindre; en d'autres termes, on comprend que l'effet de la polarisation se fera sentir d'autant moins vite que la surface à polariser sera plus grande.

Telle est la seconde raison qu'on peut donner de la disposition de Wollaston, dans laquelle la surface du zinc est entièrement enveloppée par celle du cuivre. Nous reviendrons un peu plus loin sur ce sujet en parlant de l'action de l'air sur les piles (Voir page 19.)

Pile en hélice

On trouve dans les cabinets de physique des couples dans lesquels les électrodes sont enroulées en hélice parallèlement l'une à l'autre et séparées seulement par un tissu d'osier; au centre est un noyau ou manche de bois auquel tout l'appareil est fixé, et qui sert à le soulever (fig. 6). On le plonge dans un baquet contenant le liquide acide et on a des électrodes d'une surface très grande séparées par une distance très petite; et, par suite, la résistance intérieure de la pile est très réduite, et la quantité d'électricité qu'elle peut fournir très considérable.

Cette pile présente une partie des avantages de celle de Wollaston, puisque les deux surfaces du zinc sont utilisées; d'autre part, elle utilise également les deux surfaces du cuivre.

De pareils couples peuvent être associés en tension comme ceux d'une pile ordinaire; mais le plus souvent on n'en emploie qu'un seul à la fois.

En réalité, la pile en hélice a été tout à fait abandonnée depuis l'invention de celles de Grove, de Bunsen et de Poggendorff (au bichromate de potasse); mais sa forme mérite d'être

Fig. 6.

signalée, et l'on verra que M. Planté s'en est inspiré dans ces dernières années pour ses piles secondaires.

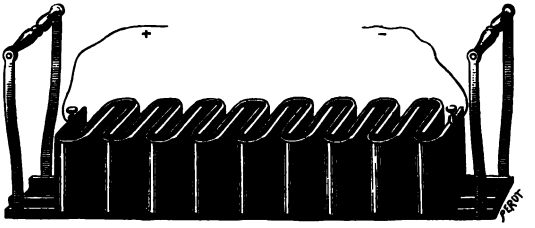

Fig. 7.

Pile de Muncke

La pile de Wollaston paraissant trop encombrante, divers physiciens : Muncke, Young et l'illustre Faraday imaginèrent des dispositions fort ingénieuses pour réunir sous un petit volume un grand nombre d'éléments.

Celle de Muncke est représentée figure 7. Dans les couples qui la composent, les soudures des électrodes de cuivre et de zinc

ont placées verticalement; ils sont divisés en deux séries enchevêtrées l'une dans l'autre; la première a ses soudures du côté du spectateur, la seconde du côté postérieur.

Cette pile et celle de Faraday, qui en diffère très peu, ont été employées pendant plusieurs années dans les laboratoires; toute la pile se plongeait à la fois dans une auge unique, ce qui était certainement très commode. Elles sont aujourd'hui tout à fait mises de côté. Leur étude complète est intéressante, mais elle n'est pas sans difficulté et ne pourrait trouver place ici; nous renverrons pour cette question au *Traité d'électricité* de Gavarret (tome II, pp. 25 et suivantes), où elle est exposée mieux que partout ailleurs à notre connaissance.

Pile à sable

On a longtemps employé en Angleterre, dans le service télégraphique, des piles composées de dix à douze éléments disposés comme suit :

Une auge de bois (généralement de teck) est divisée en compartiments par des cloisons de bois ou d'ardoise; les surfaces intérieures du bois sont couvertes de glu marine pour rendre les cellules aussi étanches que possible. A cheval sur chaque cloison est une lame composée de deux métaux, zinc amalgamé dans la cellule de droite, cuivre dans celle de gauche; les vides sont remplis de sable siliceux imbibé d'eau acidulée.

Cet appareil est abandonné aujourd'hui, mais il présentait déjà de grands avantages pratiques. Cette pile pouvait faire le service pendant plusieurs semaines sans qu'on eût à s'en occuper; nous parlons, bien entendu, d'un service intermittent comme il est généralement dans les bureaux télégraphiques.

Elle se prêtait très bien au transport et beaucoup mieux que toutes les piles dans lesquelles le liquide est libre.

Nature de l'action chimique dans la pile de Volta

Toutes les piles que nous venons de décrire ne diffèrent que par les dispositions de celle réalisée par Volta; dans toutes nous trouvons le zinc, le cuivre et l'eau acidulée à l'acide sulfurique.

L'action chimique qui s'y produit est fort simple; le zinc en

présence de l'eau et de l'acide sulfurique s'oxyde ; l'oxyde de zinc s'unit à l'acide pour former du sulfate de zinc et l'hydrogène de l'eau se dégage sur l'électrode de cuivre.

Ainsi, d'une part, nous avons la dissolution d'un métal (zinc) dans le liquide et, d'autre part, dégagement d'un métal (hydrogène) qui est extrait du liquide de la pile. L'hydrogène quoique gazeux est considéré par les chimistes comme un métal.

On verra dans la suite que les choses se passent de même dans presque toutes les piles : dissolution d'un métal, dégagement d'un autre. A raison de son importance dans la nature et dans la chimie, l'hydrogène sera de tous les métaux celui que nous verrons le plus souvent se dégager par l'action de la pile ; mais, loin de présenter une exception à la règle précédente, ce fait en est une confirmation et un exemple capital.

Tous nos lecteurs savent que, quand on veut préparer du gaz hydrogène dans les laboratoires, on met dans un vase approprié du zinc en petits morceaux avec de l'eau acidulée.

Puisque l'attaque a lieu sans l'intervention d'aucun autre métal, on comprend que la pile de Volta sous toutes ses formes dégagera du gaz hydrogène et dissoudra du zinc sans que le circuit soit fermé, c'est-à-dire sans que la pile produise de l'électricité. C'est là un des défauts principaux de ces piles ; elles s'usent même quand elles ne font pas de travail utile ; elles se présentent exactement dans ce cas comme un cheval à l'écurie, qui mange sans travailler.

On verra par la suite que presque toutes les piles présentent ce caractère, et, à ce point de vue, on doit les considérer comme des machines très imparfaites. Il y a, cependant, quelques exceptions à cette règle fâcheuse ; nous donnerons à ces piles exceptionnelles une attention toute spéciale.

L'hydrogène dégagé par l'action chimique de la pile apparaît sur l'électrode négative de cuivre ; on le voit sous forme de bulles plus ou moins grosses qui s'élèvent et sortent du liquide avec une rapidité plus ou moins grande ; mais, outre ces bulles visibles, il y a une grande quantité de gaz qui se dépose sur la surface des électrodes et qu'on ne voit point. Cette couche invisible de gaz a une importance capitale dans l'étude des piles et produit, comme nous l'avons déjà dit, la *polarisation de l'électrode*. Nous sommes ramenés ainsi à parler de ce phénomène si important dans l'étude des piles et qui en est le

point le plus délicat. Dès à présent nous trouvons l'occasion de faire comprendre comment on peut combattre cette action nuisible et obtenir une *dépolarisation* partielle.

Action de l'air sur les piles

Il est important de remarquer que l'air agit sur les piles d'une manière très favorable par l'oxygène qu'il contient.

« Dès les premiers temps de la découverte de la pile, on « s'aperçut que les couples ordinaires plongés dans l'air ab- « sorbaient de l'oxygène et que le courant tendait à s'arrêter « quand il ne restait plus que de l'azote. Mais il résulte des « observations de M. Viard que l'effet est dû, non pas à l'action « de l'oxygène sur le zinc, mais à une *dépolarisation* de l'autre « électrode. Dans les couples de Volta, de Wollaston, l'action « de l'oxygène est très appréciable (1). »

On remarquera que cette action dépolarisante de l'air est plus grande dans la pile de Wollaston et qu'elle est une nouvelle raison qui explique les avantages d'une surface considérable donnée à l'électrode négative ou conductrice, par rapport à l'électrode génératrice (2).

(1) *Traité d'électricité et de magnétisme*, de MM. Becquerel. Paris, 1855, tome Ier, page 240.

(2) Ceci ne s'applique qu'aux piles à un liquide. L'action de l'air est nulle sur des couples comme celui de Daniell, dans lesquels une dépolarisation complète est obtenue par d'autres substances que l'oxygène.

CHAPITRE III

GÉNÉRALITÉS SUR LES PILES

Notions sur la résistance électrique. — Généralités sur la force électromotrice et la résistance. — Force électromotrice. — Mesure des forces électromotrices. — Résistance intérieure de la pile. — Diverses manières d'associer les couples voltaïques. — Voltamètre (quantité d'électricité). — Courants secondaires (électrodes polarisées). — Loi de Gaugain relative à la polarisation des piles. — Polarisation dans une pile de plusieurs éléments.

Notions sur la résistance électrique

Nous avons dit que la manière la plus simple de manifester le passage des courants électriques dans un corps conducteur consiste dans l'emploi de son action sur une aiguille aimantée.

Supposons qu'on intercale dans le circuit d'un courant de pile le conducteur d'un galvanomètre ou d'une simple boussole galvanométrique et que l'aiguille dévie de 25° par exemple. Si l'on ajoute un fil métallique dans le circuit, ou, en d'autres termes, si l'on allonge le circuit, la déviation de l'aiguille diminue jusqu'à 15°; si l'on allonge encore le circuit, la déviation diminue encore jusqu'à 10°. De cette expérience on est fondé à tirer plusieurs conclusions : 1° l'intensité du courant était moindre dans le second cas que dans le premier, et moindre dans le troisième que dans le second; 2° l'action du fil additionnel étant purement passive, la réduction de l'intensité du courant tient non pas à une diminution de la force génératrice du courant, mais à une augmentation de la résistance.

Ces expériences donnent la notion de la *résistance* qu'opposent les corps conducteurs au passage des courants; et elles montrent que la résistance d'un conducteur augmente avec sa longueur.

Des mesures très exactes et fort souvent répétées ont prouvé

que la résistance d'un conducteur est proportionnelle à sa longueur et inversement proportionnelle à sa section.

Nous n'insisterons pas sur la démonstration de ces lois qu'on trouvera dans les Traités de Physique. Il suffit aux praticiens de connaître la formule de ces règles qui sont d'une application constante.

Généralités sur la force électromotrice et la résistance

Dans tout système de machines en mouvement, on voit une force ou cause de mouvement, et des résistances qui s'opposent plus ou moins au mouvement et tendent à le ralentir ou même à le faire cesser. Si l'on considère, par exemple, un moulin à vent, on voit de grandes ailes qui, sous la pression du vent, font tourner des meules pour moudre du grain ; dans cet ensemble, nous voyons d'abord une force, celle du vent, qui produit le mouvement; nous voyons ensuite une résistance, celle des meules qui font un travail, celui de la mouture ; cette résistance s'oppose à l'accroissement de vitesse des ailes, et, si le vent tombe, elle produit presque instantanément l'arrêt du mouvement.

A première vue, on découvre donc deux éléments mécaniques : — la force ou cause de mouvement ou force motrice ; — et la résistance ou travail.

Un examen attentif fait reconnaître ensuite que la résistance est complexe et qu'il y a lieu de distinguer celle qui correspond à un travail utile comme la mouture et celle qui résulte des frottements des différentes pièces en mouvement, et de certains phénomènes secondaires. Tous les praticiens savent qu'il peut suffire d'un coussinet mal graissé pour ralentir ou même arrêter le mouvement d'une machine ; tous savent l'importance du frottement des organes des machines et de la raideur des courroies ou des cordes. On appelle résistances passives, ces causes inévitables de ralentissement qui absorbent une partie de la force motrice, au détriment du travail utile qu'on se propose d'accomplir. Tout le monde comprend que ces résistances doivent être diminuées autant que possible, et qu'elles ne peuvent pas être supprimées tout à fait.

Nous devons encore appeler l'attention sur ce fait que, dans

bien des cas, le travail utile n'existe pas et que la résistance se réduit aux résistances passives. Toutes les fois qu'une machine tourne à vide, il n'y a que force et résistances passives. Si le meunier enlève ses meules et laisse tourner le moulin, il est clair que la résistance opposée à la force du vent sera tout entière dans les résistances passives (frottements ou autres) qui existent dans le système en mouvement. Si l'on débraie momentanément toutes les machines d'une grande usine pourvue d'un moteur à vapeur et si le moteur continue à tourner, il n'y aura en présence que la force motrice fournie par le moteur et les résistances passives qui se rencontrent dans la machine elle-même et dans les arbres de couche et les transmissions de mouvement qui continuent à se mouvoir. Si enfin la machine à vapeur marche seule et n'entraîne plus aucun arbre de couche ou organe extérieur à elle, si elle marche à vide comme nous disions plus haut, elle nous présente non seulement l'exemple d'un système dans lequel il n'y a que force et résistances passives, mais, bien plus, ce cas particulier où les résistances passives sont toutes inhérentes à la machine productrice de la force et inséparables de la production de cette force.

Dans un circuit parcouru par un courant électrique on trouve précisément les mêmes termes ; d'abord une force qui réside dans la pile et qu'on appelle *force électromotrice,* ensuite un travail, et enfin des résistances passives. Le travail peut se trouver dans le mouvement du marteau d'une sonnette ; il peut être dans le mouvement d'un appareil télégraphique placé à une distance fort grande de la pile ; il peut être dans le mouvement d'un appareil électromoteur ou machine électromagnétique qui soulève un poids ; il peut être dans une décomposition chimique produite par le passage du courant, etc., etc.

Les résistances passives tiennent à la circulation du courant dans les différentes parties du circuit ; nous avons expliqué comment on constate leur existence, et nous les avons désignées de ce seul mot *résistance* qui est consacré par l'usage.

Si le courant ne produit aucun travail dans le sens général du mot, si le circuit est composé uniquement de conducteurs sans interposition d'appareils propres à utiliser le courant, la résistance est entièrement passive. Ces considérations expliquent et justifient l'emploi du mot résistance appliqué à cette

propriété de réduire l'intensité du courant électrique que possèdent les conducteurs et que nous avons mise en évidence au paragraphe précédent.

Force électromotrice

Nous avons appelé *force électromotrice* la cause qui produit le courant électrique ; nous devons, avant d'aller plus loin, faire

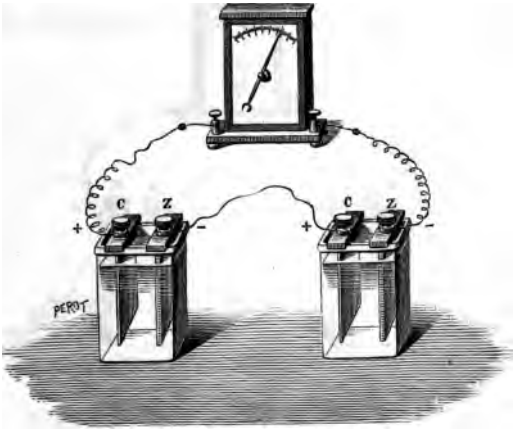

Fig. 8.

connaître quelques expériences qui sont de nature à donner des idées précises sur cette force.

Prenons un élément de pile (fig. 3) (zinc, cuivre et eau acidulée à l'acide sulfurique) ; faisons agir le courant qu'il produit sur un galvanomètre et voyons le sens de la déviation : l'aiguille se porte vers la droite, par exemple. Si nous changions les communications de la pile avec le galvanomètre, le sens de la déviation changerait et marquerait le changement de sens du courant dans le galvanomètre.

Mais restons dans les conditions premières, l'aiguille déviant à droite.

Prenons maintenant un second élément identique au premier et mettons-le dans le circuit ; si le pôle négatif du second est attaché au positif du premier, les deux courants marchent dans le même sens et s'ajoutent l'un à l'autre :

l'intensité du courant résultant augmente, ce qui a pour effet d'augmenter la déviation de l'aiguille galvanométrique. Dans ces conditions, les deux éléments sont *associés en tension* (fig. 8); ils constituent une pile de deux éléments. On pourrait constituer de même une pile d'un nombre quelconque d'éléments, comme nous l'avons dit plus haut, mais ce n'est pas sur ce point que nous voulons insister; nous avons seulement voulu

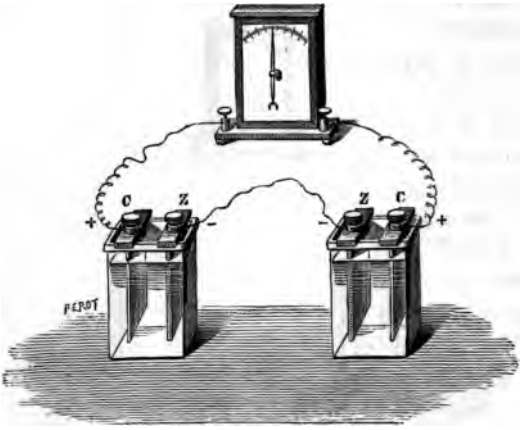

FIG. 9.

rappeler cette expression, *éléments associés en tension* et en préciser le sens exact, quoique nous devions y revenir bientôt et avec développement.

Supposons maintenant qu'on intercale le second élément dans le circuit du premier en réunissant le pôle positif au pôle positif, ou le négatif au négatif, de telle sorte que deux pôles de même nom aboutissent au galvanomètre (fig. 9) : l'aiguille ne déviera point. Si l'on y réfléchit, on ne s'en étonnera pas, car les deux éléments tendant à produire des courants égaux et de sens opposé, il est fort naturel que ces courants se fassent équilibre l'un à l'antre et qu'il n'y ait de mouvement ni dans un sens ni dans l'autre. On dit dans ce cas que ces deux éléments sont *opposés* l'un à l'autre ou *associés en opposition.*

Nous avons supposé dans ce qui précède que les deux éléments opposés étaient d'égale dimension ; chacun d'eux agissant seul produirait la même déviation de l'aiguille, l'un vers la

droite, l'autre vers la gauche : tous deux agissant simultanément en sens contraires ne produisent aucune déviation ; cela est tout naturel, nous le répétons, et facile à comprendre.

Mais varions maintenant l'expérience, et opposons dans le même circuit (fig. 10) à un grand élément de Volta un petit élément de même nature ; on verra encore l'aiguille rester au zéro et marquer ainsi qu'il n'y a pas de courant. Ce résultat paraîtra certainement extraordinaire au lecteur non prévenu et mérite de nous arrêter un moment. Les deux éléments sont composés des mêmes matières, zinc, cuivre, acide sulfurique

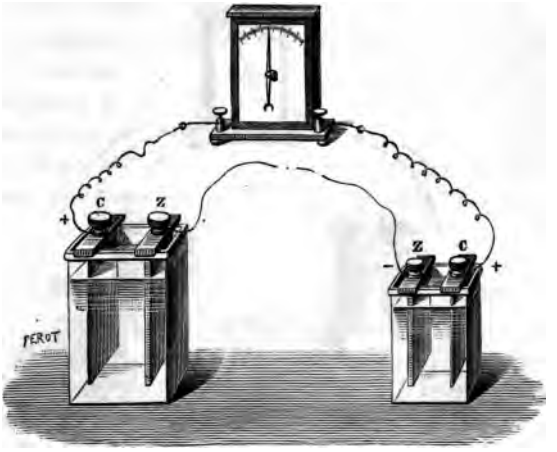

FIG. 10.

étendu ; ils ne diffèrent en rien que par leurs dimensions. Si on les fait agir séparément, ils font dévier l'aiguille, l'un à droite, l'autre à gauche ; le courant fourni par le grand est plus intense que le courant produit par le petit, comme le montrent les déviations de l'aiguille, l'une plus grande, l'autre plus petite. Mais ces deux éléments, si on les oppose l'un à l'autre, compensent leurs effets et aucun courant ne circule dans le circuit. De cette expérience capitale (1) on doit conclure que *la force électromotrice des éléments ne dépend pas de leurs dimensions.*

(1) Cette expérience, due à M. Jules Regnauld, mérite toute l'attention du lecteur. Elle est singulièrement démonstrative et instructive. (*Comptes Rendus de l'Acad. des Sciences,* 1854, vol. XXXVIII, page 38.)

L'expérience précédente peut être modifiée légèrement; on peut opposer des éléments d'égale dimension, on observe une déviation nulle ; on soulève le zinc ou le cuivre d'un des éléments ou même le zinc et le cuivre à la fois dans un des éléments, en un mot on augmente ou diminue la partie plongée des électrodes d'un des éléments, et, cependant, la déviation reste nulle et les forces électromotrices égales. On ne peut voir là qu'un cas particulier de l'expérience précédente et nous n'avons pas à y insister pour le moment.

Pour éclaircir encore ce sujet et donner au lecteur des idées

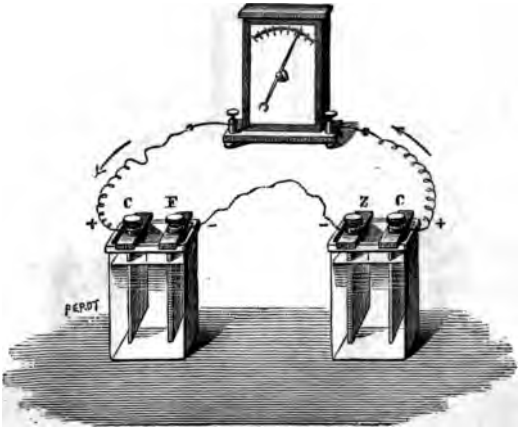

Fig. 11.

tout à fait nettes sur la force électromotrice, nous présenterons encore quelques expériences.

Mettons en opposition deux éléments de même dimension, l'un semblable à ceux dont nous avons parlé jusqu'ici (zinc, cuivre, acide sulfurique étendu), l'autre peu différent en apparence (fer, cuivre, acide sulfurique étendu). Le second ne diffère du premier que par la substitution du fer au zinc. Un premier essai nous montre que le pôle positif est le cuivre, dans le second élément comme dans le premier, c'est-à-dire que le courant marche du cuivre au fer pour le second, comme du cuivre au zinc dans le premier. Opposons-les ensuite dans un même circuit, c'est-à-dire réunissons les deux pôles zinc et joignons les deux autres aux fils d'un galvanomètre (fig. 11),

nous verrons dévier l'aiguille dans le même sens que si l'élément Volta était seul ; la déviation est moindre que si cet élément était seul, mais elle est dans le même sens. On est fondé à conclure de là que le premier élément a une plus grande force électromotrice que l'autre, et que *la substitution du fer au zinc dans la pile de Volta serait désavantageuse.*

En rapportant cette expérience, nous avons supposé implicitement que les deux éléments étaient d'égales dimensions et que, notamment, l'électrode de fer était de même étendue que celle de zinc; nous pouvons maintenant modifier ces dimensions; supposons par exemple que nous opposions un très petit élément Volta à un très grand élément (fer, cuivre, acide), le sens de la déviation sera le même que précédemment, c'est-à-dire que la force électromotrice du petit élément est supérieure à celle du grand. Cette nouvelle expérience prouve encore une fois, et plus clairement que jamais, que : *la force électromotrice des éléments ne dépend pas de leurs dimensions, mais seulement des matières qui entrent dans leur composition.*

Mesure des forces électromotrices

On a vu, par ce qui précède, comment on peut, au moyen d'un galvanomètre ordinaire, comparer les forces électromotrices des différentes piles et reconnaître que l'une est plus grande que l'autre. La méthode que nous avons employée s'appelle *méthode d'opposition*, parce qu'elle consiste à opposer l'une à l'autre des forces égales ou inégales.

Il est facile de comprendre comment on peut, par la même méthode, mesurer les forces électromotrices des différents éléments et dresser des tables de ces forces, comme on en trouvera plusieurs à la fin de cet ouvrage.

Considérons, en effet, deux piles de forces électromotrices inégales A et B; une première expérience d'opposition nous montrera que A est plus fort que B. Nous mettrons alors en opposition, d'une part, un élément A et, de l'autre, deux éléments B; nous trouverons que A est plus petit que 2 B. Nous opposerons alors 2 A à 3 B, et, si nous trouvons que la déviation est sensiblement nulle, nous devrons conclure que deux fois la force électromotrice de A égale trois fois celle de B ou

que A = $\frac{3}{2}$ B ou enfin A = 1,5 B, c'est-à-dire que A est égal à une fois et demie B.

On voit que cette méthode est absolument générale; on peut, d'ailleurs, la varier avantageusement de différentes façons; nous n'y insisterons pas davantage, car nous avons voulu faire comprendre la possibilité de ces mesures et non pas donner la manière de les faire.

Résistance intérieure de la pile

On a vu, par ce qui précède, que les conducteurs extérieurs à la pile apportent une certaine résistance au mouvement électrique ou, en d'autres termes, une résistance au passage du courant.

Nous allons montrer par quelques expériences fort simples que la pile elle-même présente une résistance au courant qu'elle produit.

La pile élémentaire (fig. 3) est mise en action sur un galvanomètre : observons la déviation. Soulevons maintenant l'une des électrodes progressivement; à mesure que la surface plongée diminue, on voit la déviation diminuer. Il résulte de là que l'intensité du courant diminue; comme, d'ailleurs, nos expériences antérieures ont montré que la force électromotrice ne varie pas dans ces circonstances, et que les autres parties du circuit n'ont pas varié, on est fondé à conclure que la résistance de la pile a augmenté.

L'expérience se ferait de la même manière en soulevant à la fois les deux électrodes.

Elle peut être faite encore en écartant l'une de l'autre les électrodes, tout en les laissant plongées de la même quantité; c'est peut-être même sous cette forme que l'expérience est le plus claire et le plus frappante. Dans ces expériences, on voit l'intensité du courant changer avec la longueur de la colonne liquide qui sépare les deux électrodes et avec la section de cette colonne; et on est fondé à conclure que les piles ont une résistance intérieure propre, que *la résistance augmente avec la distance des électrodes dans le liquide et diminue quand on augmente les surfaces plongées.*

Si l'on considère la pile comme une machine productrice de [illegible], comme nous l'avons déjà fait, on ne s'étonnera pas

qu'elle soit en même temps productrice de force et résistante à cette force ; cette condition est commune à toutes les machines : toutes absorbent une partie de la force qu'elles produisent par des résistances passives qui résultent de la fonction des organes. Dans une machine à vapeur, par exemple, on ne peut pas se soustraire au frottement de la vapeur dans les tuyaux, au frottement du piston dans le corps de pompe, etc., etc.

Cette résistance de la pile est un élément dont on est obligé de tenir compte dans presque tous les cas pour l'explication des phénomènes et pour le calcul des effets à obtenir.

On voit que, pour un même écartement des électrodes, la pile sera d'autant moins résistante qu'elles seront de plus grande dimension, et on peut dire, en général, que les grands éléments comparés aux petits ont moins de résistance, parce que l'augmentation de surface des électrodes est plus grande que l'augmentation de distance entre elles.

La résistance des piles varie, d'ailleurs, avec la nature des liquides dans lesquels baignent les électrodes. On comprend, en effet, que les liquides n'ont pas la même résistance spécifique. L'eau acidulée à l'acide sulfurique a une conductibilité variable avec les proportions d'eau et d'acide mélangés et le maximum de conductibilité correspond à la densité 1,215 qui est celle de 29 d'acide sulfurique monohydraté pour 100 du mélange. On a remarqué que ce mélange est aussi celui qui, dans un appareil à production d'hydrogène, attaque le zinc le plus rapidement.

Ces raisons conduiraient à faire usage de ce mélange de préférence à tout autre dans les piles de Volta et dans toutes celles à la composition desquelles on fait concourir l'acide monohydraté sulfurique ; mais ce mélange étant celui de 1 partie d'acide pour 2 d'eau, on ne l'emploie pas dans la pratique, parce qu'il serait trop dangereux à manier et trop dispendieux, et on adopte le mélange de 10 ou 12 d'acide pour 100 d'eau.

Il va sans dire, d'ailleurs, que, dès qu'une pile est montée et que l'action chimique s'y produit, la composition du liquide change et, par suite, la résistance. Nous reviendrons plus d'une fois sur ce point important.

Diverses manières d'associer les couples voltaïques

Nous avons vu (fig. 9) comment deux éléments de même espèce peuvent être opposés l'un à l'autre de manière à se faire équilibre. Supprimons le galvanomètre que nous avons mis dans le circuit de ces éléments, nous n'aurons pas moins deux éléments *associés en opposition*.

Considérons ces deux éléments ainsi associés : si l'on met le galvanomètre en communication, d'une part, avec la pièce qui joint les deux pôles positifs, d'autre part, avec celle qui joint les négatifs, on observe le passage d'un courant énergi-

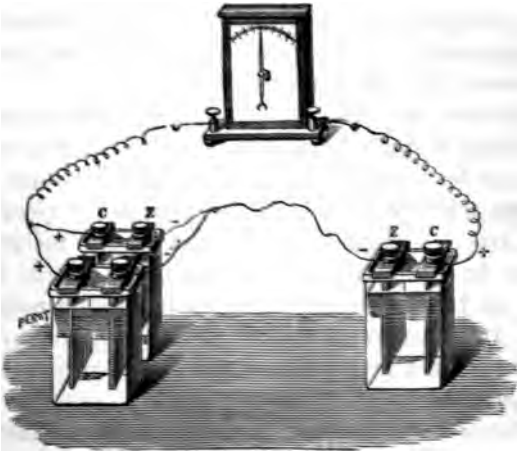

Fig. 12.

que ; on comprend, en effet, que les courants des deux éléments opposés d'abord l'un à l'autre, marchent ensemble dans le galvanomètre ; ces deux éléments sont alors *associés en quantité*.

On peut considérer la pièce métallique qui joint les deux pôles zincs comme le pôle négatif commun aux deux éléments, et l'autre comme le pôle positif commun.

On peut observer que les deux couples doivent produire les mêmes effets qu'un seul dont les électrodes auraient une surface double, tandis que la distance entre ces électrodes serait la même.

)n doit remarquer encore que la résistance intérieure pré-
ıtée par ces deux couples est moitié moindre que celle de
ıcun des couples pris seul, tandis que la force électromo-
:e reste la même, comme on peut le démontrer en oppo-
ıt à ces deux éléments associés en quan-
; un troisième élément de même gran-
ır et de même espèce (fig. 12). Le galva-
mètre restera sans déviation, ce qui, par
renthèse, montrera une fois de plus que
force électromotrice ne dépend pas de
tendue des électrodes, mais seulement de
ır nature.

Fig. 13.

l y a enfin une troisième manière d'as-
:ier les deux éléments considérés : c'est
ıssociation en tension ou en pile, dont nous
ɔns déjà parlé. Elle consiste à joindre le
le positif de l'un des éléments au négatif
l'autre. Dans ces conditions, la force
:ctromotrice de ces deux couples pris en-
nble est double de celle de chacun des
ıples séparés; la résistance est également
ublée.

Ces modes d'association sont applicables
ın plus grand nombre d'éléments; con-
lérons, par exemple, six couples; on peut
; associer en tension (fig. 13). — Si l'on
pelle E la force électromotrice d'un couple seul et R sa ré-
tance, il est clair que la pile de six couples en tension aura
.e force électromotrice 6 E et une résistance 6 R.

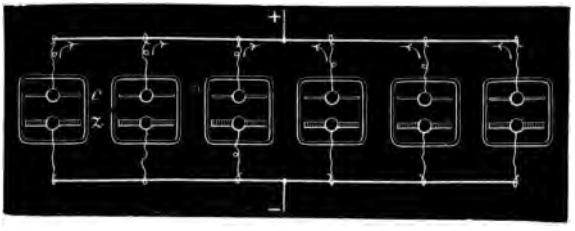

Fig. 14.

On peut les associer tous en quantité (fig. 14), la force élec-
ɔmotrice de cette pile sera E et sa résistance $\frac{R}{6}$.

On peut les associer par deux en tension et par trois en quantité (fig. 15); la force électromotrice sera 2 E et la résistance sera $\frac{2}{3}$R.

On peut enfin les associer par trois en tension et deux en quantité (fig. 16); la force électromotrice sera 3 E et la résistance sera $\frac{3R}{2}$.

On peut faire une remarque à propos de cette dernière com-

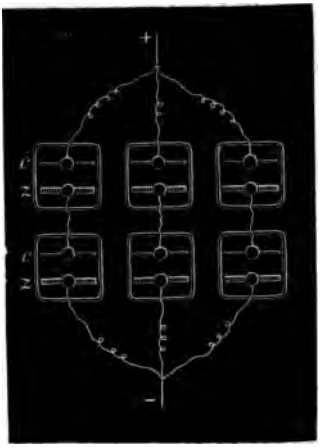

Fig. 15.

binaison : aussi longtemps que les liaisons ne sont pas faites avec un circuit extérieur, les trois éléments de droite sont en opposition avec les trois de gauche.

Nous n'avons pas besoin d'insister davantage sur ce sujet et de faire des calculs, d'ailleurs fort aisés, pour que le lecteur comprenne que, avec un nombre suffisant d'éléments, on peut réaliser une pile qui ait autant de force électromotrice et aussi peu de résistance qu'on veut.

Dans beaucoup d'applications, notamment dans la télégraphie électrique, on n'a besoin que d'augmenter la force électromotrice et on n'a guère à se préoccuper de la résistance.

Dans certains cas cependant, une trop grande résistance de la pile serait tout à fait nuisible, c'est alors qu'on peut employer l'association en quantité; mais le plus souvent, dans la

pratique, on préfère employer pour ces circonstances des éléments faits exprès d'une plus grande dimension et d'une moindre résistance intérieure.

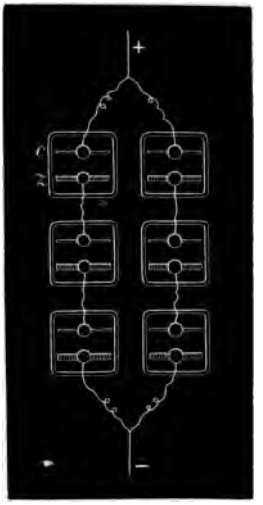

Fig. 16.

Voltamètre

QUANTITÉ D'ÉLECTRICITÉ

Avant d'aller plus loin dans l'étude des piles, il est à propos de nous arrêter à quelques-uns des effets qu'elles peuvent produire. Parmi les actions chimiques qu'on peut réaliser au moyen des courants électriques, la plus frappante est la décomposition de l'eau. Elle se fait dans un appareil appelé voltamètre et représenté figure 17. Deux fils ou lames de platine sont placées parallèlement l'une à l'autre dans un vase contenant de l'eau acidulée à l'acide sulfurique. Ces deux électrodes traversent le fond du vase et vont se souder à des pinces ou bornes disposées pour recevoir les fils d'une pile. Quand on fait passer un courant suffisamment énergique dans cet appareil, on voit des bulles de gaz se dégager à la surface des électrodes; et, si l'on recueille ces gaz dans des éprouvettes convenables, on reconnaît dans l'une d'elles de l'oxygène, dans

l'autre de l'hydrogène; si enfin on recueille les deux gaz dans une éprouvette unique, on trouve qu'ils sont sensiblement dans la proportion du mélange détonant dont la combinaison produit l'eau. Nous disons sensiblement, car la proportion est presque toujours altérée par des actions perturbatrices compliquées dans le détail desquelles nous ne pouvons entrer ici.

On appelle *électrode positive du voltamètre* celle par laquelle le courant entre dans l'appareil; c'est celle qui est reliée au

Fig. 17.

pôle positif ou, en d'autres termes, à l'électrode négative de la pile qui fournit le courant.

L'électrode négative du voltamètre est reliée au pôle négatif ou électrode positive ou génératrice de la pile.

L'*oxygène* qui se porte à l'électrode positive du voltamètre est dit *électro-négatif;* l'*hydrogène* qui apparaît à l'électrode négative est dit *électro-positif.*

Ces dénominations peuvent embarrasser les commençants. Pour les employer sans commettre d'erreur, il faut en avoir la clef; on la trouve dans les anciennes idées théoriques sur les deux fluides électriques, l'un positif, l'autre négatif. Dans un circuit parcouru par un courant, il y a en chaque point une recombinaison d'électricité positive et négative; l'électricité négative de l'oxygène est attirée par celle positive de l'électrode positive, et ainsi de suite. Ce circuit est considéré comme une chaîne dont chaque anneau est positif par un de ses bouts et négatif par l'autre.

Les idées théoriques se sont modifiées, mais les expressions t restées et on peut prouver qu'il n'y aurait que des incon-

vénients à les changer, parce qu'elles ne sont pas en désaccord avec les vues nouvelles de la science. Nous n'entrerons pas dans le détail de cette démonstration, mais nous reviendrons encore sur l'exacte application de ces termes, pour épargner au lecteur attentif certaines erreurs dans lesquelles on est exposé à tomber.

D'une manière générale, tout liquide décomposé par le passage d'un courant s'appelle *électrolyte,* et on dit qu'il est *électrolysé,* pendant que dure l'action électrique. Faraday a établi par des expériences nombreuses les lois de l'*électrolyse définie.* Nous ne pouvons pas nous étendre beaucoup sur ce sujet assez délicat; nous dirons seulement que, si deux ou trois éléments associés en tension fournissent un courant employé à l'électrolyse de l'eau, par exemple, pour chaque équivalent chimique d'hydrogène mis en liberté dans le voltamètre, il y aura un équivalent de zinc dissous dans chacun des éléments de la pile. On peut dire que la loi de Faraday est l'équivalence du travail chimique dans toutes les parties d'un circuit.

Si l'expérience, indiquée plus haut avec trois éléments, l'est ensuite avec six, on voit la quantité d'hydrogène dégagée en une minute notablement plus grande dans le second cas. On arrive ainsi à la notion de la *quantité d'électricité,* et on comprend que l'instrument appelé voltamètre permet de mesurer cette quantité. Son nom lui a été donné par Faraday, et il est parfaitement justifié, car c'est un appareil de mesure proprement dit. Il n'en est pas de même du galvanomètre, qu'il serait plus exact de nommer galvanoscope : car, en général, il ne mesure pas l'intensité du courant qui le traverse, et c'est seulement au moyen d'artifices assez compliqués qu'on arrive à tirer des mesures de ses indications.

Malheureusement le voltamètre n'est pas d'un emploi commode; dans beaucoup de cas, il ne donnerait aucune indication (1); dans beaucoup d'autres, il fausserait les résultats par la résistance qu'il introduirait dans le circuit. Il présenterait même d'autres causes d'erreur, comme on le verra dans ce qui va suivre.

(1) En effet, un élément de Volta ou de Wollaston ne suffit pas à décomposer l'eau dans le voltamètre, non plus qu'un élément Daniell seul.

Courants secondaires

ÉLECTRODES POLARISÉES

Quand le voltamètre est soumis pendant un temps même très court à l'action d'un courant, ses électrodes prennent des propriétés remarquables qu'on constate de la manière suivante :

On détache les fils qui lient la pile au voltamètre, et à leur place on met des fils réunissant le voltamètre à un galvanomètre; on voit aussitôt l'aiguille dévier et accuser le passage d'un courant fourni par le voltamètre. Le sens du courant est tel, que l'électrode à oxygène, dans l'expérience faite avec la pile, devient dans l'expérience avec le galvanomètre pôle positif de cette nouvelle source d'électricité. En d'autres termes, le courant circule dans un sens la première fois, et dans le sens opposé la seconde fois. On peut encore dire, en termes vulgaires, qu'une partie du courant de la pile a chargé le voltamètre, et que le voltamètre rend ensuite ce courant en sens contraire.

Dans la première période, on dit qu'on *polarise les électrodes*, et, en effet, on les rend capables de jouer le rôle de pôles. Telle est l'origine de cette expression *polarisation des électrodes*, que nous avons déjà employée, et dont nous aurons à faire un fréquent usage (1).

On appelle *courant secondaire* celui que fournissent les électrodes polarisées d'un voltamètre dans les conditions que nous venons d'indiquer; on voit que le voltamètre y joue le rôle de *pile secondaire*. Le courant secondaire ainsi obtenu n'a qu'une durée fort courte, on voit son intensité diminuer rapidement dès qu'il commence à circuler dans le galvanomètre, et bientôt il est réduit à rien.

Nous reviendrons plus loin sur les piles secondaires, dont

(1) Quelques personnes désapprouvent l'emploi que nous faisons de ces expressions — *polarisation* et *dépolarisation des électrodes*. Il faut convenir qu'elles sont longues, qu'elles ont un certain air pédant et qu'elles ne répondent pas d'une manière exacte à l'idée qu'on se fait du phénomène. Mais elles sont adoptées universellement depuis 1829, dans les ouvrages français, anglais et allemands. Dans ces conditions, nous ne pouvions pas songer à employer une autre expression, qu'il paraît, d'ailleurs, difficile de choisir.

nous venons de donner un exemple, et qui ont reçu des perfectionnements importants dans ces derniers temps.

Étude de la polarisation d'un couple de Volta

Si l'on étudie le courant fourni par un couple de Volta (du type Wollaston, par exemple) avec zinc bien amalgamé, au moyen d'un galvanomètre, on voit que l'intensité diminue depuis le moment où le circuit est fermé.

Cette diminution est très rapide si le circuit n'a que très peu de résistance; elle est, au contraire, très lente et insensible si le circuit est très résistant, par exemple, si c'est une longue ligne télégraphique.

Si, après avoir fait passer le courant pendant cinq minutes, par exemple, on ouvre le circuit pendant cinq autres minutes, on vérifiera, en le fermant de nouveau, que le courat na repris sensiblement sa première intensité. On peut dire que la pile, en se reposant, reprend sa puissance initiale.

Ces observations font comprendre comment on a pu, pendant plusieurs années, faire le service télégraphique avec la pile à sable dont nous avons parlé; la télégraphie présente, en effet, de grandes résistances et n'exige que des courants intermittents.

En examinant de près ce qui se passe lorsque le circuit est fermé sur le galvanomètre, on verra sans peine différentes circonstances du phénomène qui jetteront un grand jour sur les causes auxquelles on doit l'attribuer.

Tout d'abord, on verra se former des bulles d'hydrogène sur l'électrode de cuivre, comme nous l'avons déjà dit, et on sera amené à croire que des bulles imperceptibles se forment sur toute la surface, de telle sorte qu'une couche gazeuse s'interpose d'une manière plus ou moins complète entre l'électrode et le liquide. On est donc conduit à penser que la cause principale, sinon unique, de la diminution d'intensité du courant doit être cherchée sur la surface de l'électrode de cuivre.

Quelques expériences fort simples confirmeront cette opinion.

Si, après une diminution bien marquée de la déviation galvanométrique, on agite les électrodes dans le liquide, même

sans les en faire sortir, on voit le courant reprendre en partie la force qu'il avait perdue.

La même chose s'observe si l'on agite le liquide seul, sans mouvoir les électrodes, et, par conséquent, sans changer l'étendue de la surface plongée.

La même reprise s'observe si l'on agite l'électrode de cuivre seule.

On peut encore obtenir le même effet en frottant le cuivre sans le sortir du liquide, avec un pinceau, comme si l'on voulait balayer sa surface.

Dans ces trois expériences, la disparition des bulles d'hydrogène de la surface de l'électrode conductrice est accompagnée de la reprise de l'intensité du courant.

D'autre part, si l'on agite l'électrode zinc seule, on ne voit pas de modification sensible dans la marche décroissante du courant.

Dès à présent on ne peut plus conserver de doutes sur l'importance très grande du phénomène qui se passe à la surface de l'électrode cuivre ; mais la diminution d'intensité que nous observons peut tenir à deux causes : ou à l'augmentation de la résistance intérieure de la pile, ou à la diminution de la force électromotrice. En fait, les deux causes interviennent à la fois. La résistance augmente, cela ne peut pas être douteux, puisque la surface active de l'électrode cuivre diminue; mais il ne paraît pas facile d'en donner une démonstration simple et directe.

D'autre part, la force électromotrice diminue, et on va voir qu'il est très aisé de le toucher du doigt : c'est là, d'ailleurs, le point capital où nous voulions venir. Pour faire cette démonstration expérimentale, nous emploierons la méthode d'opposition que nous avons fait connaître précédemment, et qui est aussi commode pour comparer les forces électromotrices que l'emploi d'une balance pour comparer les poids.

Au moment où l'on plonge les électrodes dans le liquide et où la pile commence à agir, elle a son intensité maximum; prenons deux éléments, identiques, fermons pendant cinq minutes le courant du premier, tandis que le second n'est pas encore en action; après cette période, mettons en opposition les deux éléments, celui qui a déjà travaillé cinq minutes, et le neuf, le galvanomètre intercalé dans le circuit indiquera

aussitôt la supériorité de la force électromotrice du second sur celle du premier.

On pourra faire travailler ensuite les deux éléments chacun sur lui-même, c'est-à-dire sans résistance intercalée pendant une seconde période de cinq minutes. Au bout de ce temps on les comparera encore par opposition et on trouvera encore que le second a une force électromotrice plus grande que le premier.

On pourra varier ces expériences et voir, par exemple, pendant combien de temps continue la décroissance pour un élément de forme et de grandeur déterminées et dans des circonstances bien connues.

On pourra facilement constater qu'un élément de Volta peut arriver à avoir une force électromotrice moitié moindre qu'à son début; pour cela, il faut faire travailler pendant un temps assez long deux éléments; puis, lorsqu'on les suppose épuisés au maximum, on les associe en tension et on oppose cette pile de deux couples à un élément entièrement neuf; le galvanomètre indiquera encore la supériorité de ce dernier, d'où l'on conclura nécessairement que la force électromotrice des deux éléments fatigués est réduite à moins de moitié de ce qu'elle est dans un couple neuf.

On admet que la diminution de la force électromotrice des piles tient à ce qu'il se produit à la surface de l'électrode négative une force électromotrice de sens contraire à celle du courant principal.

Cette manière de voir est fondée notamment sur ce que nous avons dit de la force électromotrice qu'on trouve dans un voltamètre sur les électrodes duquel ont été dégagés des gaz.

Mais on peut montrer par une expérience directe que l'électrode conductrice C, d'une pile affaiblie, a acquis des propriétés particulières. Il suffit, en effet, de plonger dans le liquide une seconde lame C′ de cuivre et de joindre au fil d'un galvanomètre la première et la nouvelle électrode de cuivre; on constate qu'un courant passe, et le sens du courant montre que la lame C se comporte comme une électrode soluble, ou électro-positive par rapport à l'autre C′ qui joue le rôle d'électrode conductrice ou électro-négative. Ce courant va en diminuant depuis le moment où il est établi et où l'on peut l'observer; et bientôt il devient insensible. Ainsi l'électrode C

qui était électro-négative dans le couple voltaïque, avant et pendant son affaiblissement, est électro-positive dans le couple d'examen à deux électrodes de cuivre. Enfin, si, après l'expérience que nous venons de dire, on rétablit le couple voltaïque, on constate qu'il reprend son intensité originaire, au moins pour un moment, sauf à s'affaiblir de nouveau, comme la première fois.

Dès lors on est amené à dire que l'*électrode négative* de la pile de Volta est *polarisée* ou, plus brièvement, que *cette pile se polarise*.

Tel est ce phénomène si important à connaître de la polarisation de l'électrode négative des piles.

On verra, par la suite de cet ouvrage, que les piles sont d'autant meilleures qu'elles se polarisent moins; les perfectionnements les plus importants qu'on ait apportés aux piles sont ceux qui ont eu pour objet de diminuer ou de supprimer la polarisation. En d'autres termes, la principale préoccupation des inventeurs, dignes de ce nom, a été de *dépolariser l'électrode*.

Loi de Gaugain relative à la polarisation des piles

M. Gaugain a établi (1) que la *polarisation* reste la même quand la grandeur du couple et l'intensité du courant varient dans le même rapport. Il faut définir, comme de raison, la polarisation; c'est la différence entre les forces électromotrices sur la pile polarisée et dépolarisée.

On comprend, en effet, que la quantité d'hydrogène dégagée sur l'électrode négative est proportionnelle à l'intensité, et que, si cette quantité se répartit sur une surface d'électrode également proportionnelle, l'épaisseur du dépôt sera la même et, par suite, son action intrinsèque n'aura pas changé.

La conclusion pratique à tirer de cette règle, c'est que la polarisation sera moins marquée dans une pile à grandes électrodes que dans une plus petite, la résistance totale du circuit restant la même.

(1) Gaugain, *Annales télégraphiques*. Mars-avril 1876. Le fait est encore vrai pour les piles partiellement dépolarisées, comme celle de Leclanché.

Polarisation dans une pile de plusieurs éléments

Dans ce qui précède, chaque fois que nous avons parlé de la polarisation de l'électrode négative ou conductrice des éléments, nous avons supposé implicitement que l'élément était seul et que le courant qui produisait la polarisation était le courant même de l'élément. Dans la pratique ordinaire, il n'en est pas ainsi ; en général, plusieurs éléments sont associés en tension, et le courant qui passe dans chacun d'eux est fourni par la pile entière.

Supposons par exemple 10 éléments de 10 unités de résistance chacun, et dans un circuit de 100 unités (résistance totale 200 unités) ; il est clair que le courant aura une intensité plus grande que si l'on supprimait 9 des 10 éléments ; par suite, le courant qui produit la polarisation dans chacun des éléments sera plus énergique que s'il n'y en avait qu'un.

Il résulte de là que l'affaiblissement dû à la polarisation est plus marqué dans des éléments réunis en tension ou en pile que s'ils étaient séparés.

En d'autres termes, quand un couple est parcouru par un courant plus énergique que celui qu'il engendre lui-même, l'affaiblissement du courant se produit dans des conditions que nous allons faire connaître.

Tout d'abord, de l'hydrogène se dégage sur le cuivre et produit ce que nous avons appelé la polarisation de l'élément.

Mais ensuite, quand la plus grande partie de l'acide est convertie en sulfate de zinc, le sulfate lui-même est électrolysé et du zinc réduit vient se déposer sur le cuivre. Si ce dépôt arrive à couvrir toute la surface du cuivre, on comprend que, les deux électrodes devenant identiques, le couple n'existe plus (1).

Nous montrerons plus loin des cas où le courant d'un des couples d'une pile arrive non seulement à s'annuler, mais finit même par changer de sens.

(1) *Cours de physique,* Boutan et d'Alméida, 4e édition, tome II, pp. 19 et 20.

CHAPITRE IV

PILES A ACIDE SULFURIQUE

Piles à électrodes de charbon. — Pile zinc-fer. — Pile fer-cuivre. — Autres combinaisons. — Pile de Smee. — Pile à charbon platiné de Walker. — Pile de Tyer. — Pile du baron d'Ebner. — Piles analogues à celle de Smee. — Observations sur la polarisation dans les piles précédentes.

Au point où nous sommes parvenus, nous sommes en mesure de comparer entre elles des piles différentes et nous pouvons entreprendre leur étude.

Nous avons fait connaître uniquement jusqu'ici la pile de Volta et ses modifications de disposition; nous allons examiner maintenant des piles analogues, mais s'écartant de plus en plus du type primitif.

Cette étude montrera combien Volta, malgré les moyens imparfaits dont il disposait, avait heureusement choisi les éléments qu'il mettait en présence; on verra notamment combien l'emploi du zinc est avantageux et comment il est, pour ainsi dire, imposé.

Nous étudierons d'abord les piles dont le liquide est l'acide sulfurique étendu, mais dont les électrodes ne sont plus celles de la pile de Volta.

Piles à électrodes de charbon

On emploie souvent une pile qui ne diffère de celle de Volta que par la substitution d'électrodes de charbon à celles de cuivre; elle a été inventée par M. Walker en avril 1849.

On fait usage dans ces éléments de plaques de charbon taillées dans les résidus des cornues qui servent à la fabrication du gaz d'éclairage. Cette matière est assez bonne conduc-

trice de l'électricité et elle est très poreuse. De cette porosité, il résulte que l'électrode présente une surface très considérable et dont la polarisation est assez lente.

Nous avons déjà expliqué, en traitant de la pile Wollaston, pourquoi il y a intérêt à augmenter la surface de l'électrode conductrice sur laquelle se dégage l'hydrogène. La méthode, que nous avons donnée pour apprécier les progrès de la pola-

Fig. 18.

risation d'un couple, permet de constater la supériorité de la pile à électrode de charbon sur celle de Volta, à dimensions égales.

On peut placer le zinc entre deux charbons, ou même placer le zinc au milieu d'un cylindre de charbon creux (fig. 18), toujours en vue d'augmenter la surface à polariser et de ralentir la polarisation.

La pile que nous venons de décrire est en usage en Suisse dans les bureaux télégraphiques importants du gouvernement fédéral; on emploie un modèle à charbon cylindrique et zinc intérieur (fig. 18) : les électrodes ont 14 centimètres de haut et le charbon a 9 centimètres de diamètre extérieur. On a soin d'amalgamer le zinc pour diminuer l'action locale pendant les

périodes de repos de la pile; grâce à cette précaution, la pile peut fonctionner longtemps sans aucun entretien.

Nous verrons un peu plus loin comment on a modifié cette pile, en substituant à l'acide sulfurique dilué une dissolution de sel marin, et comment la pile ainsi modifiée est employée dans toute la Suisse pour les services télégraphiques de l'État et des chemins de fer et même pour les sonnettes domestiques.

Fabrication et emploi des électrodes de charbon

Quand les électrodes de charbon ont des formes géométriques simples, quand ce sont de simples plaques plus ou moins larges et épaisses, on peut les tailler à la scie dans les résidus des cornues à gaz, et c'est là ce qu'on fait le plus souvent.

Mais s'ils sont cylindriques, si surtout ce sont des cylindres creux comme celui représenté figure 18, ce procédé n'est plus applicable. Il faut les produire artificiellement dans des moules et obtenir l'agglomération des poudres par une compression énergique et l'emploi de ciments convenablement choisis.

Procédé de Bunsen. — M. Bunsen a indiqué le moyen qu'il a employé pour fabriquer les charbons; le voici (1) :

On fait un mélange intime d'une partie de houille grasse et de deux de coke (en poids); ces matières ayant été au préalable réduites en poudre impalpable. On met le mélange dans un moule de tôle et on chauffe au rouge jusqu'à entier dégagement des gaz. Cela fait, il est utile de tremper le charbon dans de la mélasse et de le calciner à l'abri de l'air.

Ce procédé est à très peu près celui qui est encore en usage.

Renseignements donnés par Sprague. — M. Sprague (2) dans son *Traité d'électricité* conseille ce qui suit :

On fait des blocs avec du graphite en poudre mélangé à du goudron de houille ou une pâte épaisse de riz, qui se présentent sous la forme de gâteaux de pâte ferme.

On les sèche, on les chauffe; on les enveloppe ensuite dans de la poudre de charbon et on les met dans un vase clos qu'on porte au rouge vif pendant un moment.

(1) *Annales de Chimie et de Physique.* Mars 1843.
(2) *Electricity,* by John Sprague. Londres, 1875.

Après le refroidissement, on plonge les blocs dans un épais sirop de sucre ou dans de la mélasse, on les fait de nouveau sécher et on les traite comme la première fois. Cette opération doit être répétée jusqu'à ce que le charbon soit dense, résistant et solide.

Emploi des électrodes de charbon. — On rencontre ici une petite difficulté pratique; il faut, en effet, établir un bon contact entre le charbon et le rhéophore métallique qui donne la communication soit avec l'élément voisin, soit avec le circuit.

On peut employer pour cela plusieurs moyens dont nous indiquerons seulement ici quelques-uns; nous aurons occasion de parler des autres à propos de la pile Bunsen et de la pile Leclanché.

On peut faire usage de petits chapeaux de cuivre rouge serrés le plus possible sur le charbon et auxquels on soude une queue ou un rhéophore de forme convenable; ces chapeaux en cuivre peuvent être maintenus par un rivet ou une tige vissée qui traverse le charbon et les deux faces opposées du chapeau, mais cette addition n'est pas indispensable.

On peut aussi déposer, sur la tête du charbon, du cuivre par voie électro-chimique; sur ce dépôt galvanoplastique on peut ensuite souder facilement un rhéophore; cette méthode est dans beaucoup de cas la meilleure, à condition qu'elle soit bien pratiquée.

Il peut arriver que le liquide de la pile s'élève, par capillarité, dans les pores et à la surface du charbon et vienne attaquer le cuivre du chapeau; il est clair que cette action ne peut qu'être nuisible, mais il est facile de la supprimer en plongeant la tête du charbon dans un bain de paraffine fondue; la partie plongée emplit ses pores de cette matière qui, par le refroidissement, se solidifie presque aussitôt; dès lors, toute action capillaire est devenue impossible au travers de la partie paraffinée et on n'a plus à redouter une ascension du liquide jusqu'au haut du charbon.

On peut également mettre au charbon un chapeau de zinc fondu; on procède alors de la manière suivante : on fond du zinc dans un moule de forme appropriée, on y plonge la tête du charbon, on laisse refroidir et on enlève le moule. Par capillarité le liquide peut monter et attaquer le zinc; le sulfate de zinc aurait les mêmes inconvénients que le sulfate de

cuivre; on doit recommander de paraffiner la partie supérieure des charbons encore dans ce cas, comme nous l'avons expliqué plus haut. L'expérience prouve que cette paraffine ne nuit pas du tout à la conductibilité du charbon et que la résistance de la pile n'est pas augmentée par cette addition.

On peut aussi mettre au charbon un chapeau de plomb fondu de la même manière que nous l'avons dit pour le zinc; mais c'est ici qu'il est surtout indispensable de paraffiner la tête du charbon, parce que la formation de sulfate de plomb suffirait à diminuer beaucoup l'intensité, en introduisant dans le circuit une matière peu conductrice et presque insoluble.

On peut faire des électrodes de charbon en agglomérant comme nous l'avons dit plus haut et comprimant dans des moules de forme convenable, de la poussière de charbon mélangée à quelque matière propre à cimenter cette poudre. Ce moyen est employé en France, mais il l'est surtout en Allemagne; on peut trouver à Berlin des cylindres creux de charbon moulé de dimensions très variées.

Pile zinc-fer

Une des idées qui se présentent le plus naturellement est celle d'employer le fer à cause de son prix réduit. On peut, en effet, remplacer le cuivre par le fer, mais la pile ainsi obtenue est très inférieure à celle de Volta; en d'autres termes, la substitution du fer au cuivre entraîne une notable diminution de la force électromotrice. Il importe de noter que le fer remplace effectivement le cuivre, que le zinc est encore le métal attaqué et que, au contraire (pendant que le courant est fermé), le fer est préservé de l'action de l'acide sulfurique.

Pile fer-cuivre

Dans la pile de Volta, c'est le zinc qui s'use, il est donc logique de chercher à remplacer le zinc par un métal moins coûteux, par exemple le fer. A ce point de vue il serait plus utile encore de faire cette substitution que celle du fer au cuivre. Mais cette pile (fer, cuivre et eau acidulée) est encore inférieure à la précédente.

Autres combinaisons

Si la question d'économie est écartée, beaucoup de combinaisons peuvent être utilement employées; mais, comme nous l'avons dit, l'emploi du zinc s'impose, car aucun autre métal acceptable en pratique ne peut lui être substitué avec avantage; l'aluminium lui-même est moins attaquable que le zinc ou, comme on dit, *plus électro-positif* que le zinc. Seuls, le calcium, le sodium, le potassium et les métaux analogues sont plus électro-positifs; mais nous n'avons pas besoin de dire qu'on ne peut pas songer à les employer dans la composition des piles destinées à un usage pratique.

Pour l'électrode non soluble, on a, au contraire, beaucoup de choix; on peut employer le plomb, l'argent, le platine, et nous verrons qu'on les emploie quelquefois. La pile zinc-platine est plutôt supérieure par la force électromotrice à celle de Volta (zinc-cuivre) et elle se rapproche de celle à électrode de charbon (zinc-charbon).

Voici une liste de métaux rangés dans un ordre tel, que, si l'on en prend deux pour former les électrodes d'une pile à acide sulfurique étendu, le métal attaqué (pôle négatif de l'élément ainsi constitué) sera toujours celui qui sera placé le plus près de la fin de la liste :

Argent.
Cuivre.
Antimoine.
Bismuth.
Nickel.
Fer.
Plomb.
Étain.
Cadmium.
Zinc.

Cette liste est extraite du *Traité d'électricité* de De La Rive et nous avons tout lieu de la croire exacte; mais le lecteur qui aurait des doutes pourrait les lever très facilement avec un galvanomètre, même grossier.

Il faut se garder, d'ailleurs, d'attribuer à cette liste ou à d'autres un intérêt plus grand que celui qu'elles ont réelle-

ment; en effet, l'ordre des métaux qui y figurent serait très notablement différent si le liquide considéré était autre que l'acide sulfurique étendu, si c'était, par exemple, de la potasse ou du sulfhydrate de potasse jaune ou du pentasulfure de sodium.

Pile de Smee

On a imaginé divers moyens pour rendre moins marquée la polarisation de l'électrode non soluble des piles que nous venons de décrire. M. Smee, physicien anglais, en a indiqué un fort ingénieux en 1840 (1); il consiste à employer des électrodes de platine sur la surface desquelles on a déposé, par

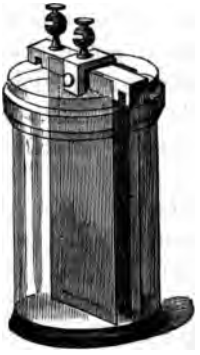

Fig. 19.

l'électricité, une couche de platine pulvérulent gris noir. Ces électrodes de *platine platiné* diminuent beaucoup la polarisation; cela tient simplement à ce que les bulles d'hydrogène se dégagent beaucoup plus facilement que sur une surface de métal poli.

Par économie, M. Smee a été conduit à mettre la lame de platine entre les deux plaques de zinc, c'est-à-dire juste le contraire de ce que faisait Wollaston.

« La pile de Smee, dit M. De La Rive, se charge ordinaire-
« ment avec une solution composée d'une partie d'acide pour
« sept d'eau. Son effet est beaucoup plus constant qu'on n'au-
« rait pu s'y attendre d'une pile à un seul liquide. »

(1) *Philosophical Magazine*, vol. XVI, p. 315.

Encore par économie, M. Smee a remplacé, dans sa pile, la lame de platine platiné par une lame d'argent platiné. On a même employé la disposition suivante qui donne un élément encore moins coûteux : sur une lame de cuivre on dépose une couche grenue de cuivre galvanoplastique, puis une couche d'argent galvanoplastique et enfin une couche de platine pulvérulent; la surface rugueuse qu'on donne ainsi à l'argent facilite le dépôt du platine qui se fait mal sur l'argent poli.

Il importe de noter qu'une pile de Smee donnerait de très médiocres résultats si le zinc n'était pas amalgamé; c'est une précaution qu'il est important de ne pas négliger.

Cette pile a été très peu employée en France; mais elle l'a beaucoup été en Angleterre, dans les laboratoires, avec des modifications nombreuses dont une est représentée figure 19, et même dans la pratique industrielle et télégraphique sous diverses formes dont nous allons décrire quelques-unes.

Pile à charbon platiné de Walker

Nous avons dit plus haut comment, en 1849, M. Walker avait employé des piles à électrodes de charbon, faites avec les résidus des cornues à gaz. Il eut l'idée en 1857 de platiner ses charbons, et la pile ainsi modifiée a été employée par lui avec grand succès sur le chemin de fer South Eastern; neuf mille de ces éléments y étaient en service en mars 1875.

Ils sont contenus dans un vase de poterie, et le zinc plonge par son extrémité inférieure dans une soucoupe de gutta-percha contenant du mercure; le zinc est donc toujours bien amalgamé, ce qui réduit à un minimum l'action dite locale ou le travail chimique perdu; la tête du charbon est couverte de cuivre galvanoplastique et étamé.

La dimension habituelle de ces éléments est de 15 centimètres sur 5; leur prix (en y comprenant le mercure et l'acide sulfurique) est de 2 fr. 10 c.; leur prix d'entretien annuel est calculé à 1 fr. 25; mais il faut noter que la moitié de cette dépense se compose de frais de voyage qu'on n'est pas dans l'habitude de compter, du moins en France. Il faut noter, en effet, qu'en Angleterre on fait entretenir toutes les piles par des hommes spéciaux dont les frais de voyage sont considérables, même en dehors du prix des places sur les chemins de

fer, qu'on ne fait pas entrer dans le calcul; en France, au contraire, dans le service des chemins de fer, comme dans celui de l'État, l'entretien des piles est fait dans chaque endroit par des employés de la localité, de sorte qu'il n'y a pas de frais de voyage afférents à cet entretien.

Dans ces conditions, on peut dire que l'entretien annuel d'un élément Walker n'est que de 62 centimes et même de 50 centimes, si 'lon en défalque les frais de main-d'œuvre, ce qu'on ferait en France; car il va sans dire que, quand un homme n'a qu'une pile de vingt éléments à entretenir, ce qui représente quelques heures dans l'année, on ne peut pas faire entrer son salaire dans les calculs. On voit donc que la pile Walker est très économique; il est curieux de noter que, sur 50 centimes, il y en a 36 qui répondent à la dépense du mercure.

Cette pile peut rester douze, quinze et même quelquefois dix-sept mois sans être touchée.

Nous avons là une simple modification de la pile de Smee, et avec un liquide formé de huit parties d'eau pour une d'acide, on a une force électromotrice égale à celle de la pile de Smee (mesures prises avant aucune polarisation) : elle peut être réduite à moitié par la polarisation; on verra dans les tableaux qui terminent le présent ouvrage que cette force est sensiblement égale à celle qui est prise pour unité, à savoir celle de la pile Daniell.

La résistance intérieure de la pile Walker est d'environ 1 ohm ou une unité; c'est certainement une résistance petite pour une pile télégraphique, et c'est une qualité que nous devions signaler (1).

Pile de Tyer

M. Tyer a combiné, pour le service des signaux électriques pour la sécurité des chemins de fer, une pile de Smee modifiée qui présente de grands avantages.

Au fond du verre (fig. 20) on place une assez grande quantité de mercure et des morceaux de zinc, voilà l'électrode génératrice. Une lame d'argent platiné est tenue verticalement

(1) *Journal of the Soc. of. Tel. Eng.*, vol. IV, p. 131, 1875.

dans le verre ; elle est couronnée par une pièce de plomb qui repose sur les bords du verre, la place à bonne hauteur et donne une certaine stabilité à l'électrode conductrice. Au-dessus de cette barre de plomb on voit un bouton sous lequel est serré un fil de cuivre recouvert de gutta-percha ; ce fil se termine par une boule de zinc qui plonge entièrement dans le mercure de l'élément suivant.

Le liquide recommandé est de l'acide sulfurique étendu de vingt fois son volume d'eau.

Cette pile présente l'avantage de consommer des fragments

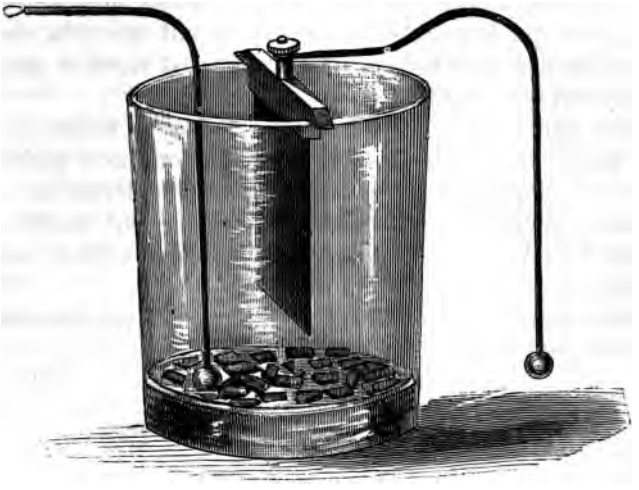

Fig. 20.

de zinc et de les employer jusqu'à la dernière parcelle ; on pourrait y trouver l'emploi des résidus que laissent la fabrication et l'usage des autres piles. A ce point de vue la disposition de M. Tyer est une des meilleures qu'on ait proposées.

Plusieurs milliers de ces éléments sont en service sur les chemins de fer anglais. L'entretien est extrêmement simple, car, dans une boîte bien fermée, ils peuvent rester deux et trois ans sans aucun examen. Le montage et le démontage demandent, cependant, du soin pour éviter les pertes de mercure.

Pile du baron d'Ebner

Le général du génie autrichien, baron d'Ebner, a présenté à l'Exposition de 1867 une pile dérivée de celle de Smee; l'électrode négative était de plomb platiné; l'électrode génératrice était, comme dans la pile précédente, formée de débris de zinc reliés entre eux par une petite quantité de mercure qui les tient amalgamés.

La pile exposée au Champ de Mars était de fort grande dimension et servait à faire fonctionner des pendules électriques, ce qui prouve que la polarisation ne s'y faisait que peu sentir, car le fonctionnement de ces appareils n'est régulier qu'avec un courant assez constant.

Cette pile a une force électromotrice assez faible, à peu près moitié de celle de l'élément Daniell, dont nous parlerons plus loin, et qu'on prend habituellement pour terme de comparaison; il en résulte que ses applications sont limitées au cas où l'on n'a pas à se préoccuper de l'emplacement occupé par la pile.

L'entretien en est économique par les raisons que nous avons données pour la pile Tyer.

Piles analogues à celle de Smee

M. Poggendorff, à l'exemple de M. Smee, a déposé du cuivre pulvérulent sur une électrode de cuivre et obtenu ainsi une pile de Volta ou de Wollaston, notablement améliorée, en ce que la polarisation s'y fait moins vite et avec moins d'intensité.

Un officier italien, fort ingénieux, M. Drivet, a eu une idée analogue; il dépose sur l'électrode de cuivre d'une pile de Volta, une couche très épaisse (5 ou 6 millimètres) de cuivre spongieux. La porosité de ce métal lui donne sans doute des qualités analogues aux électrodes de charbon; l'analogie avec la pile de Smee est donc plus apparente que réelle, car la couche si mince de platine pulvérulent ne présente pas l'augmentation de surface qui explique les avantages des électrodes de charbon.

Nous-même avons disposé une pile dont l'électrode négative est formée par une lame de plomb sur laquelle on a produit une couche de 1 ou 2 millimètres d'épaisseur de plomb spongieux.

Observations sur la polarisation des électrodes dans les piles précédentes

Nous avons vu, dans toutes les piles décrites jusqu'ici, la polarisation résulter de la mise en liberté de bulles gazeuzes d'hydrogène à la surface de l'électrode négative (pôle positif).

Nous avons indiqué plusieurs moyens imaginés par divers physiciens pour atténuer cet effet, et consistant ou bien à augmenter la surface de l'électrode destinée à polariser (pile de Wollaston, pile à électrode de charbon, pile de Drivet), ou bien à modifier cette surface de manière à rendre le dégagement du gaz plus aisé (pile de Smee et ses analogues). On améliore déjà la fonction d'une pile en rendant rugueuse la surface de l'électrode polarisée, au lieu de la laisser polie.

Nous avons montré également que l'action de l'air s'exerce d'une manière favorable, soit pour diminuer la polarisation de ces piles, pendant qu'elles fonctionnent, soit pour produire la dépolarisation quand le courant a cessé de passer. En l'absence de l'oxygène de l'air, la dépolarisation de l'électrode se produirait sans doute par le dégagement du gaz ou sa dissolution dans le liquide; l'oxygène rend cette dépolarisation beaucoup plus rapide, surtout dans le cas du charbon, en se combinant avec l'hydrogène pour former de l'eau.

Nous indiquerons plus loin des moyens beaucoup plus efficaces de diminuer ou de supprimer la polarisation, qui consistent dans l'emploi de substances placées au voisinage de l'électrode négative ou conductrice, et par lesquelles l'hydrogène est absorbé chimiquement. Ces combinaisons ont seules permis de réaliser des piles constantes, c'est-à-dire des piles dont la force électromotrice est constante.

Nous décrirons avec détail ces piles constantes qui présentent une solution très satisfaisante du problème d'obtenir un courant électrique continu et régulier. Elles ont remplacé presque partout les piles simples et non constantes dans les

applications, et leur étude est le couronnement de celle que nous avons entreprise en écrivant cet ouvrage.

Mais, pour marcher du simple au composé, nous devons décrire d'autres piles non constantes dont quelques-unes seulement ont un intérêt pratique; leur étude est nécessaire pour faire comprendre la variété infinie des combinaisons déjà essayées et de celles qu'on pourrait encore mettre en œuvre.

CHAPITRE V

PILES A ACIDES DU TYPE DE LA PILE DE VOLTA

Piles à acide chlorhydrique. — Piles à acide nitrique.
Piles à acides divers.

Nous avons fait connaître jusqu'ici une série de piles fort peu différentes les unes des autres, et toutes composées de deux électrodes différentes, plongées dans un liquide unique, l'acide sulfurique étendu d'eau.

Il est aisé de comprendre que, en remplaçant l'acide sulfurique par d'autres acides, on obtient de nouvelles piles analogues aux premières.

Piles à acide chlorhydrique

Le bon marché de l'acide chlorhydrique a fait penser bien des personnes à l'employer; mais aucune de ces piles n'a été appliquée d'une manière suivie, parce que l'acide chlorhydrique étant gazeux et seulement dissous dans l'eau, il se répand dans l'air ambiant, de telle sorte que, au bout de peu de temps, il deviendrait impossible de se tenir dans la pièce où on l'aurait placé. D'ailleurs, l'acide chlorhydrique se dégageant rapidement de l'eau qui le tient en dissolution, du moins en grande partie, le liquide s'appauvrit promptement, et aux causes que nous avons indiquées pour l'affaiblissement du courant s'en ajoute une nouvelle.

Piles à acide nitrique

On pourrait très bien faire des piles à acide nitrique ou azotique; mais les inconvénients qu'elles auraient ont été indi-

qués à propos de l'acide chlorhydrique, et elles n'auraient pas le même avantage d'économie. On verra plus loin, cependant, que dans certaines combinaisons moins rudimentaires, on est amené à faire usage d'acide nitrique.

Piles à acides divers

Presque tous les acides de la chimie pourraient être employés également à composer des piles; il faut qu'ils soient liquides ou solubles dans l'eau, et qu'ils soient conducteurs de l'électricité.

L'acide acétique (l'acide du vinaigre) qu'on trouve dans tous les ménages, peut être utilisé à défaut d'autre; il l'a même été systématiquement par M. Pulvermacher, pour sa pile ou chaîne électro-médicale; les éléments étaient formés de fils de zinc et de cuivre enroulés sur de petits bâtons de bois; on les rattachait les uns aux autres, le pôle positif de chacun au négatif du suivant; et on les trempait dans de l'eau vinaigrée. Cet appareil a eu grand succès il y a vingt ans en France et en Angleterre; il est aujourd'hui remplacé par d'autres plus parfaits.

Dans toutes ces combinaisons voltaïques, l'action chimique se produit comme dans la pile de Volta; le zinc s'oxyde aux dépens de l'eau, et l'oxyde de zinc se combine à l'acide pour former un azotate, un acétate de zinc, etc.; l'hydrogène de l'eau se dégage sur l'électrode négative ou conductrice.

Sans aller plus loin, on voit combien de piles différentes peuvent être imaginées en variant la nature des deux électrodes et du liquide; mais il s'en faut que ces combinaisons aient toutes de l'intérêt, et nous faisons cette remarque seulement pour appeler l'attention du lecteur sur le nombre de solutions du problème de constituer une pile.

CHAPITRE VI

PILES A LIQUIDE NON ACIDE

Piles au sel marin. — Bouée électrique de M. Duchemin. — Pile zinc-cuivre-eau de mer. — Pile zinc-fer-eau de mer. — Renversement accidentel du courant. — Action chimique dans les piles au sel marin. — Piles marines. — Piles au sel ammoniac. — Pile Bagration. — Piles à électrodes de charbon. — Action de l'air sur la pile précédente. — Action chimique dans les piles au sel ammoniac. — Pile zinc-fer-eau. — Pile fer-étain. — Pile à alun.

Outre les acides, il y a une quantité de liquides ou de dissolutions qu'on peut employer pour faire des piles, dont quelques-unes sont intéressantes.

PILES AU SEL MARIN

La facilité qu'on a de trouver partout du chlorure de sodium, ou sel marin, ou sel de cuisine, fait qu'on peut être souvent amené à l'employer dans les piles. La pile à électrodes de charbon et de zinc est employée en Suisse d'une manière presque exclusive, soit avec l'eau acidulée à l'acide sulfurique, comme nous l'avons dit plus haut, soit le plus souvent avec l'eau salée.

Il y a plusieurs dimensions; la plus petite a des électrodes plates de 7 cent. de haut seulement; la suivante a des plaques de 10 cent. sur 4; toutes deux n'ont qu'une seule plaque de charbon dans chaque élément; les premières peuvent fonctionner un mois, les autres trois mois sans entretien.

Ces éléments coûtent certainement fort peu, et la consommation du zinc est presque nulle quand le courant ne passe pas, quoique le zinc ne soit pas amalgamé, ce qui est une condition très satisfaisante; d'ailleurs, on peut enlever les élec-

trodes pendant la nuit et pendant les heures de suspension du service; cette opération est facilitée par la disposition donnée aux éléments : les électrodes sont attachées à une barre de bois; en soulevant cette barre, on enlève les électrodes de dix éléments à la fois. Il paraît, cependant, que cette précaution est négligée dans la pratique.

Ces piles servent dans presque tous les bureaux des chemins de fer suisses; on calcule le nombre d'éléments à employer sur la résistance du circuit, sur la base d'un élément par lieue de résistance; la lieue suisse est de 4,800 mètres. Sur la ligne de Genève à Lausanne, par exemple, on compte 12 lieues de ligne et 6 stations intercalées dans le circuit, dont les récepteurs ont chacun 3 lieues de résistance, soit 18 lieues pour les appareils, et 30 lieues pour le circuit total; il faut donc 30 éléments. En France, on compterait en kilomètres ou en unités; le résultat n'en serait pas changé.

Il y a un autre modèle de la même pile, qui est représenté par la figure 18.

Le charbon est un cylindre creux, au milieu duquel se trouve une lame de zinc, non amalgamé, comme nous avons déjà dit; ces deux électrodes sont attachées à une planchette de bois, qui repose sur les bords du vase contenant l'eau salée. La grande étendue relative du charbon est une condition très favorable (pour les piles à un seul liquide), comme nous l'avons expliqué à propos de la pile Wollaston. Dans le modèle employé en Suisse, le charbon a 14 centimètres de hauteur et 9 de diamètre extérieur. Ces piles peuvent fonctionner de neuf à douze mois sans qu'on y touche.

M. Cauderay, de Lausanne, à qui nous devons les renseignements qui précèdent, nous dit qu'il emploie la même pile à eau salée pour les sonneries d'appartements : il prend seulement des éléments plus grands qui ont jusqu'à 36 centimètres de hauteur. Il y a des exemples de piles de ce genre, abandonnées sans soins, qui fonctionnent six et huit ans. Il en cite une qui a duré dix ans: le propriétaire se figurait que les piles devaient marcher perpétuellement; on trouva naturellement que les zincs avaient fini par disparaître.

En ce qui concerne l'affaiblissement de cette pile, M. Cauderay a constaté qu'on peut l'épuiser en faisant passer un courant constant à court circuit pendant un temps qui varie

de dix à vingt heures et qu'il suffit de deux ou trois heures de repos pour rendre aux éléments toute leur énergie. En d'autres termes, la dépolarisation se fait très rapidement (1).

La pile au sel marin est employée en Suisse non seulement pour la télégraphie et pour les sonnettes domestiques, mais même pour l'horlogerie électrique, comme nous l'apprenons par une communication de M. Hipp, l'éminent constructeur de Neufchâtel, à la Société des Sciences naturelles de cette ville. (Voir *Bulletin de l'Association scientifique de France*, 24 décembre 1876.) On verra plus loin (pile à alun) comment et dans quelles conditions cette pile légèrement modifiée est employée à Mulhouse pour conduire également des cadrans électriques.

Bouée électrique de M. Duchemin

M. Duchemin a eu l'idée de placer les éléments de la dernière forme directement dans la mer en les suspendant à un corps flottant. L'agitation continuelle de l'eau de la mer produit sans doute une dépolarisation presque complète. Quand on emploie plusieurs éléments, ils se trouvent naturellement dans le même liquide ; il y a donc une petite perte d'électricité ; mais ce doit être fort peu de chose, à cause de la forme des charbons qui enveloppent les zincs ; il est bon, d'ailleurs, de prendre des précautions pour isoler les fils qui joignent les éléments entre eux.

Le principal objet de ces piles était la préservation des plaques de fer avec lesquelles sont construits aujourd'hui un très grand nombre de navires, de chalands, de bouées, etc., etc. Il paraît que l'altération des coques de navire est relativement peu sensible dans la navigation et, au contraire, très marquée à l'ancre ou dans les ports ; c'est aussi dans ce cas que l'emploi des bouées électriques de M. Duchemin est praticable. Voici comment on emploie ces bouées électriques : sept éléments d'un diamètre de 10 centimètres environ, par exemple, sont mis en tension, le pôle positif de cette pile est mis en communication avec les plaques de fer à préserver ; le pôle négatif (c'est-à-dire le zinc du dernier élément) est dans la mer, comme

(1) Peut-être faut-il attribuer la dépolarisation, pour une part, à l'action de l'air, dont nous avons déjà parlé à propos de la pile de Volta et dont nous reparlerons bientôt à l'occasion des piles à sel ammoniac.

les autres d'ailleurs. Dans ces conditions, on a constaté par des expériences faites officiellement à Cherbourg, qu'on pouvait préserver de la rouille une surface de fer qui avait une étendue dix-huit fois plus grande que celle du zinc composant les électrodes solubles de la pile.

Il paraît que la simple addition d'une plaque de zinc ne suffit pas à préserver de la rouille la coque d'un navire en fer, tandis que, par l'emploi d'une ou plusieurs bouées électriques, on y a réussi, du moins pour un canot sur lequel on a fait une expérience prolongée.

Il est fâcheux que des essais aussi intéressants pour le matériel naval aient été discontinués au moment de la guerre et n'aient pas été repris depuis.

Avant de quitter ce sujet, nous dirons qu'il est fort possible que la pile à eau de mer soit un peu meilleure que la pile à eau salée proprement dite, parce que l'eau de mer ne contient pas seulement du chlorure de sodium. Nous n'avons malheureusement pas de renseignements positifs sur ce point.

Quoiqu'elle soit inférieure à beaucoup d'autres (notamment à celle au sel ammoniac dont nous parlerons bientôt), la pile à eau salée ou à eau de mer peut être recommandée, notamment dans les lieux voisins de la mer, où la dépense est encore moindre qu'elle n'est ailleurs.

Pile zinc-cuivre-eau de mer

L'illustre sir Humphry Davy proposa au commencement de ce siècle de protéger la coque de cuivre des navires au moyen d'une plaque de zinc (ou même de fonte de fer) mise en communication avec le doublage et plongeant avec lui dans la mer. Un couple était constitué ainsi, dans lequel le zinc (ou le fer) protégeait le cuivre en s'attaquant lui-même. Il fallait naturellement remplacer le zinc au bout d'un certain temps; mais il suffisait, pour protéger la surface de cuivre, d'une étendue active de zinc environ cent cinquante fois moindre.

Cette idée si ingénieuse a dû être abandonnée dans la pratique pour la raison suivante :

Le couple zinc-cuivre dont nous avons parlé dégage bien de l'hydrogène à la surface du cuivre; mais il décompose en même temps certains sels contenus dans l'eau de mer, et les bases

›xydes terreux — magnésie et chaux) se déposent sur le cuivre. . cette croûte s'attachent des herbes et même des animaux ıarins à coquillages, qui ralentissent énormément la marche .u navire.

En l'absence du zinc, le cuivre est légèrement attaqué par 'eau de mer, mais la surface garde sensiblement sa netteté ›riginaire.

Le cuivre s'use à la longue; mais de deux maux on a dû :hoisir le moindre et on a mieux aimé perdre un peu plus sur la revente des vieux doublages qu'augmenter la durée des voyages.

Pile zinc-fer-eau de mer

Depuis vingt ou trente ans les navires doublés de cuivre sont graduellement abandonnés, et, par contre, on a construit un très grand nombre de bâtiments en fer. L'idée de Davy était encore applicable ici sans modification. Nous ne savons pas si beaucoup d'expériences ont été faites; nous savons seulement qu'un essai a été fait sur la frégate cuirassée *la Gloire* et qu'il a été abandonné.

On a constaté que des plaques de 1 mètre carré de surface perdent les poids suivants après un séjour d'un mois dans l'eau de mer :

Acier.	28gr,10
Fer (1).	27 30
Cuivre.	3 80
Zinc.	5 60
Fer galvanisé.	1 80
Étain	1 50
Plomb.	traces.

(1) Les chiffres donnés dans le texte tendent à prouver que le fer est de tous les métaux le plus attaquable par l'eau de mer et que, à ce point de vue, il est fort mal choisi pour la construction des navires, des bouées, etc., etc.

On peut se demander s'il y aurait intérêt à le cuivrer ou à l'étamer. Au point de vue théorique, la question n'est pas douteuse; si le fer était recouvert d'une couche bien continue de cuivre ou d'étain, il ne serait plus en contact avec l'eau de mer et ne serait, par conséquent, pas attaqué. Mais il suffirait qu'un accident quelconque, par exemple le frottement du navire sur un fond de sable, enlevât la couverture sur une petite étendue pour qu'il se produisit aussitôt une attaque très vive du fer mis à nu; il y aurait, en effet, établissement d'un couple fer-cuivre ou fer-étain qui exciterait l'action de l'eau de mer sur le fer; il pourrait même arriver qu'il se fît un trou,

Il est bien entendu que les surfaces de ces plaques métalliques avaient été bien décapées avant chaque expérience.

Il n'est pas douteux que le zinc ne soit l'élément électropositif de la pile zinc — eau de mer — fer, et que, par conséquent, le fer ne soit protégé dans le sens électro-chimique par le zinc.

Il est possible, d'une part, que la faible force électro-motrice du couple en question soit insuffisante pour produire une protection efficace; il est possible aussi qu'il se produise quelque effet accessoire de nature à rendre le remède inefficace ou même pire que le mal, comme c'était le cas pour les doublages de cuivre.

Tel est, croyons-nous, le point à éclaircir; si tant est que la question n'ait pas été élucidée en Angleterre ou ailleurs, ce que nous ignorons.

Renversement accidentel du courant

Nous avons montré précédemment que le courant d'un couple voltaïque peut être annulé par l'électrolyse du sel de zinc formé et le dépôt de zinc sur l'électrode conductrice.

Nous avons dit que dans certains cas particuliers le courant pouvait même être renversé; c'est un phènomène de ce genre qu'a observé M. Cauderay.

Dans des piles à zinc — eau salée — charbon qui avaient fonctionné déjà deux ans, il arriva par accident que le courant se trouva fermé en court circuit; la polarisation se fit alors dans ses conditions de maximum, puisque la résistance du circuit extérieur était nulle et, par suite, l'intensité la plus grande possible. La pile arriva bientôt à ne plus fournir presque aucun courant; et en examinant les choses de près, M. Cauderay trouva qu'un élément sur quatre ou cinq avait les pôles renversés, c'est-à-dire que le zinc était pôle positif et le charbon pôle négatif.

Il y avait là une polarisation pareille à celle qui se serait

une perforation véritable de la plaque de fer intéressée. On remarquera que ce couple serait dans des conditions particulièrement propres à lui donner de l'activité; la surface de l'électrode conductrice serait, en effet, énorme par rapport à celle de l'électrode soluble et, en outre, le mouvement continuel du liquide agirait également pour supprimer toute polarisation.

produite dans un voltamètre ou dans une pile secondaire qui se serait trouvée dans le circuit. Ce courant secondaire neutralisait en grande partie celui des autres éléments de la pile (1).

On voit que, dans ce cas singulier, la polarisation de certains éléments était devenue plus forte que l'élément lui-même. Il va sans dire que, s'il n'y avait qu'un seul élément en circuit, ce renversement de pôles ne se produirait jamais, car le *courant de polarisation* est nécessairement inférieur en tension ou force électromotrice *au courant polarisateur*.

Avant de quitter l'expérience de M. Cauderay, nous devons faire encore une observation. Si les éléments réunis en tension étaient et restaient tout à fait identiques, le fait ne se produirait pas ; en effet, si vingt éléments sont réunis en tension et en court circuit (c'est-à-dire sans résistance extérieure) l'intensité est exactement la même que s'il n'y avait qu'un seul élément en court circuit; car, dans le premier cas, la force électromotrice est vingt fois plus grande et la résistance du circuit vingt fois moindre que dans le second cas, ce qui établit une exacte compensation. Or, quand il n'y a qu'un seul élément dans le circuit, il ne peut que s'affaiblir, mais il ne peut pas arriver à renverser ses pôles; donc, dans une pile d'éléments bien identiques, ce renversement n'aurait pas lieu non plus dans aucun des éléments. Il faut nécessairement pour que le fait se produise que les éléments soient dissemblables; mais cela ne manque pas d'arriver, quelques-uns se polarisant dès le début plus que les autres. Dès lors ce ne sont plus des éléments identiques qui sont associés, et les plus faibles, se polarisant plus que les autres, peuvent même arriver au renversement de leurs pôles.

Nous reviendrons sur ce sujet à l'occasion d'expériences de M. Gaugain sur la pile à sulfate de mercure.

Nous ferons observer en terminant que, si quelques-uns des éléments, par un accident quelconque, se trouvent fermés, tandis que les autres sont ouverts, leur polarisation marche avec rapidité; cela peut arriver par la formation de sels grimpants ou par des causes de cette nature. Cette observation est tout à fait d'ordre pratique, mais elle montre combien les soins de propreté qu'on donne aux piles sont utiles à leur fonctionnement régulier et prolongé.

(1) Le fait a été observé trois fois par M. Cauderay, et il est évident qu'on pourrait le reproduire artificiellement.

Action chimique dans les piles au sel marin

Personne, que nous sachions, n'a analysé jusqu'ici les produits qui se forment dans cette pile; ce doit être un composé assez complexe, une combinaison de chlorure de sodium et d'oxyde de zinc, ou une combinaison de soude et de chlorure de zinc; on ne peut faire à ce sujet que des conjectures, puisque l'analyse n'a pas été faite. Le seul fait certain, c'est que de l'hydrogène se dégage sur le charbon.

Nous dirons à ce propos que ces analyses sont probablement assez difficiles et que, en général, il se forme dans les piles des combinaisons très complexes; la lenteur des actions favorise la constitution de corps d'une composition plus compliquée que ceux qu'étudie, en général, la chimie minérale.

Peut-être un jour les piles seront-elles l'objet d'une attention soutenue de la part des chimistes ; ils trouveront, sans doute qu'elles sont aussi propres que les cornues et autres appareils en usage dans leurs laboratoires à la formation de composés dont un grand nombre n'ont pas encore été étudiés. Nous croyons que la chimie y gagnerait un procédé très efficace; mais certainement la science de l'électricité en profiterait beaucoup.

La difficulté du problème chimique que présente la pile au sel marin, et que présentent aussi presque toutes les piles, est encore augmentée par le fait que la nature des composés formés est tout autre quand le courant est ouvert et quand il est fermé. Il est certain que les conditions électriques venant à changer, le jeu des affinités doit changer aussi.

Nous reviendrons, d'ailleurs, sur ce sujet et nous présenterons certaines observations physiques à l'appui de cette suggestion.

Piles marines

Une expérience assez ancienne montre que, si l'on plonge dans la mer une plaque de zinc et une plaque de cuivre séparées par une distance considérable l'une et l'autre, rattachées à un fil conducteur unique, il se produit dans ce fil un courant d'une assez grande intensité. La résistance intérieure de

cette pile est très faible à quelque point de vue qu'on se place, qu'on considère la mer comme le vase contenant le liquide et les deux électrodes ; ou que, adoptant les vues nouvelles, on admette que l'électricité se perd à la terre (réservoir commun) aux deux points où la ligne est en contact avec elle. Cette combinaison ne paraît pas susceptible d'applications pratiques, d'autant qu'elle ne donne qu'un seul élément et pas une pile multiple ; mais, au point de vue de la théorie de la pile, elle mérite d'être citée.

PILES AU SEL AMMONIAC.

En substituant une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque ou sel ammoniac aux liquides précédemment indiqués, on peut réaliser une série nouvelle de piles analogues aux séries déjà énumérées. Nous indiquerons seulement deux de ces piles, à cause de l'intérêt particulier qu'elles présentent.

Pile Bagration

Les électrodes de cette pile sont le zinc et le cuivre ; elles sont plongées dans un vase rempli de terre et arrosé de sel ammoniac. Cette disposition a eu autrefois une certaine vogue et M. De La Rive en dit ce qui suit :

« Cette pile produit un courant d'une constance étonnante, « ce qui provient soit de la réduction de l'hydrogène sur le « cuivre par le composé que forme sur ce métal le sel ammo- « niacal, soit par l'absorption de l'hydrogène par la terre elle- « même, qui, du reste fait l'office de diaphragme... Il est bon « de ne pas mettre les deux plaques du couple trop près l'une « de l'autre et de plonger la plaque de cuivre, avant de la « mettre en terre, dans une dissolution de sel ammoniacal en « la laissant sécher jusqu'à ce qu'il se soit formé une couche « verdâtre à la surface. »

Malgré ses mérites, cette pile a été mise de côté ; mais il est fort possible qu'on y revienne un jour.

Pile à électrodes de charbon

Cette pile diffère de la précédente par la substitution du charbon au cuivre. Nous avons déjà expliqué les avantages que présente le charbon. Pour les porter au maximum et rendre la polarisation la plus lente possible, on dispose la pile de la manière suivante : l'électrode de charbon est placée dans un vase de porcelaine poreuse qu'on achève de remplir avec du charbon concassé ; on donne ainsi une étendue considérable à l'électrode négative ; ce vase poreux est placé dans un vase de terre ou de grès qui contient la solution de sel ammoniac. Le zinc plonge dans le liquide ; on lui donne la forme d'un cylindre creux, et il n'est pas nécessaire de lui donner beaucoup d'épaisseur (une feuille de 1 millim. d'épaisseur roulée en cylindre suffit), car il est destiné à s'user très peu. Cette pile présente un avantage important que nous n'avons trouvé jusqu'ici qu'à la pile au sel marin, et encore à un moindre degré, avantage qu'elle partage avec la pile Bagration, et, en général, avec toutes celles qui emploient le zinc comme électrode soluble ou positive dans le sel ammoniac. Pendant tout le temps que le circuit reste ouvert, il ne s'y fait aucun travail chimique et l'action du sel ammoniac sur le zinc ne commence que quand on ferme le circuit, pour cesser immédiatement, aussitôt qu'on l'ouvre de nouveau. Pour bien comprendre ce point important, il faut faire l'expérience suivante : dans une solution de sel ammoniac, on laisse plonger une lame de zinc ordinaire pendant un temps quelconque, plusieurs semaines par exemple ; on reconnaît que la lame de zinc reste absolument intacte, parfaitement inattaquée. Si ensuite on ajoute dans le vase un fragment de métal, fer, cuivre ou autre, ou un morceau de charbon, on voit bientôt le zinc s'attaquer et un sel blanc, peu soluble se former. On voit ainsi que la constitution d'un couple est nécessaire pour provoquer l'attaque du zinc par le sel ammoniac ; si la lame de zinc ne touche pas le métal ajouté après coup, l'attaque n'a pas lieu.

Nous n'insisterons pas sur toutes les conséquences qu'on pourrait tirer de cette expérience si simple, mais il en résulte clairement que dans les piles constituées avec du zinc plongeant dans une solution de sel ammoniac, on n'aura d'action

chimique que pendant le temps que la pile travaille utilement.

Cet avantage des piles au sel ammoniac est tout à fait capital au point de vue pratique, parce que, dans presque toutes les applications, les piles ne fonctionnent que d'une manière intermittente ou même rare. Dans la télégraphie électrique, l'emploi des courants est intermittent, même dans les conditions de travail le plus actif et dans les bureaux les plus occupés; en dehors des postes principaux, l'envoi des dépêches est coupé de longs intervalles, et le plus souvent tout service cesse pendant la nuit. Dans l'application aux sonneries domestiques, aujourd'hui si répandues, la pile doit être toujours prête à fonctionner nuit et jour, et, cependant, le courant n'est pas utilisé au total plus de quelques minutes par vingt-quatre heures. Pour toutes les applications de ce genre, on voit que les piles restent inoccupées pendant un temps cent fois, deux cents fois plus long que leur temps de travail, et que l'économie à faire doit porter sur la période dans laquelle on ne leur demande pas de courant.

Nous reviendrons sur ce sujet à l'occasion de la pile Leclanché qui est plus parfaite que celle-ci; nous dirons seulement que, telle qu'elle est, elle convient parfaitement à un service de sonnettes domestiques et pourrait à la rigueur suffire dans un bureau télégraphique peu occupé; en effet, la pile en question n'a qu'un seul inconvénient, celui de se polariser quand elle fournit un courant; mais pour un service aussi intermittent, cet inconvénient disparaît, car la polarisation est à peine marquée après un travail aussi court, et elle a tout le temps de disparaître dans les longs intervalles de repos.

Nous avons fait connaître la propriété présentée par les piles au sel ammoniac; il serait absolument injuste de ne pas dire que ces avantages ont été reconnus par M. Leclanché. Il a le premier établi qu'on peut réaliser une pile à rendement théorique, c'est-à-dire ne dépensant qu'en proportion de l'électricité qu'elle fournit.

Un avantage à signaler accessoirement dans cette pile, c'est que si, à un moment donné, on la voit faiblir et qu'on n'ait pas de sel ammoniac sous la main, on pourra la charger provisoirement avec du sel marin ou sel de cuisine. Mais on ne doit prendre ce procédé que comme un expédient, car le courant obtenu avec le sel marin est beaucoup moins intense que celui fourni par le sel ammoniac.

Action de l'air sur la pile précédente

M. Sauvage, contrôleur des lignes télégraphiques, a publié en 1875 (1) une étude très intéressante sur les piles à électrode de charbon et à sel ammoniac. Ses expériences conduisent à plusieurs conclusions importantes :

1° L'étendue du charbon doit être d'autant plus grande que la surface du zinc est elle-même plus grande ; et, en augmentant la masse du charbou pour un zinc donné, on pourrait arriver à supprimer la polarisation.

2° Il importe qu'une partie du charbon soit exposée à l'air; on constate qu'en ajoutant du liquide jusqu'à y plonger tout le charbon, l'intensité diminue et reprend sa valeur quand on enlève le liquide. C'est ce que M. Sauvage appelle la nécessité de laisser *respirer* le charbon.

Aussi approuve-t-il la disposition dans laquelle on emploie des vases poreux dépassant beaucoup le niveau du vase de verre.

3° Le charbon qu'on doit préférer est le charbon de cornue à cause de sa porosité, et, comme nous l'avons dit en parlant de l'action chimique dans la pile de Volta, il faut l'employer en fragments assez gros pour faciliter l'accès de l'air. Le coke pilé qu'on avait employé antérieurement doit être écarté.

Ces conclusions seront facilement admises par le lecteur ; il comprendra que la présence de l'oxygène dans les pores du charbon contribue à dépolariser la pile ; il est possible que la faculté particulière du charbon d'absorber les gaz en grande quantité joue ici un rôle, et que les propriétés des gaz ainsi condensés dans les pores du charbon soient différentes de ce qu'elles sont dans les conditions ordinaires.

Action chimique dans les piles au sel ammoniac

Nous trouvons encore dans le mémoire de M. Sauvage des analyses intéressantes faites par M. Ferray. Ce chimiste a étudié des cristaux bien définis recueillis dans les piles au sel ammoniac et il leur a trouvé la formule :

$$3ZnCl,\quad 4AzH^3,\quad 4HO.$$

(1) *Annales télégraphiques*. Juillet-août 1875.

M. Ferray a également analysé les gaz que dégage l'élément et a trouvé :

1/2 volume d'hydrogène;

1/3 de volume d'azote et d'acide carbonique;

1/6 de volume d'hydrogène carboné (C^2H^4).

Ces résultats confirment ce que nous avons dit plus haut de la composition compliquée des corps qui se forment dans les piles. Il serait à désirer que M. Ferray reprît et étendît ces analyses à des piles analogues à celle qu'il a déjà étudiée.

PILES DIVERSES

Pile zinc-fer-eau

Nous avons déjà parlé plusieurs fois des piles dans lesquelles les électrodes sont de zinc et de fer; et nous avons vu que le zinc était toujours l'élément générateur et le fer l'électrode conductrice.

Tout le monde sait que, pour protéger le fer contre la rouille, on le recouvre de zinc ; le fer ainsi zingué est généralement connu sous le nom de *fer galvanisé*. Cette expression n'est pas rigoureusement exacte, mais elle n'a pas été donnée sans raison ; en effet, si le fer galvanisé est exposé à la pluie ou à l'humidité, les parties de fer dénudées constituent un couple avec le zinc, et le fer est protégé par le zinc. Cette protection électro-chimique augmente beaucoup la valeur du procédé de la galvanisation du fer.

Il faut dire que l'oxyde de zinc qui se produit par l'exposition du zinc à l'air est insoluble dans l'eau et forme une couche protectrice qui empêche une oxydation ultérieure : là est la principale raison de l'emploi du zinc soit seul, soit associé au fer.

Pile fer-étain

Il est intéressant d'examiner au même point de vue le fer étamé ou fer-blanc. L'étain est un métal très peu altérable dans l'air humide et dans l'eau, aussi a-t-on de longue date étamé le fer pour lui donner une durée qu'il n'aurait pas sans cela.

Mais il importe de remarquer que, si le fer est mis à nu en

quelque point, il s'attaque très promptement, parce que le couple voltaïque qui se produit avec l'eau ou simplement l'humidité de l'air, a pour électrode génératrice le fer. On voit, dans ces conditions, la rouille marcher de proche en proche, soulever et comme miner la couche protectrice d'étain. Ce métal garantit donc toute la partie qu'il recouvre, mais il rend l'action de la rouille sur le fer plus rapide qu'elle ne serait sans lui.

Pile à alun

On appelle alun un sulfate double d'alumine et de potasse qui a pour formule $KO\ SO^3$, $Al^2\ O^3\ 3SO^3$, et qui est employé dans plusieurs industries.

Il paraît que M. Stöhrer, en Allemagne, a réalisé une pile dont les électrodes étaient du zinc non amalgamé et du charbon, et le liquide une solution d'alun. Cette pile se polarise, bien entendu; mais on dit qu'elle se dépolarise au bout de fort peu de temps d'ouverture du circuit.

Nous avons trouvé ces renseignements dans *The Electric Telegraph,* par Robert Sabine, Londres, 1867, ouvrage excellent qui contient, notamment, sur les procédés et les travaux des Allemands, quantité d'informations qu'on ne trouve que difficilement ailleurs.

Nous ferons, à propos de cette pile, une remarque que nous avons déjà faite : la nature de l'action chimique doit y être extrêmement compliquée ; quand on songe à la nature déjà si complexe de l'alun, on est amené à penser que l'addition du zinc dans cette composition doit produire des composés d'une fort grande complication.

M. Helm (de Mulhouse) emploie pour un service de pendules électriques une pile dont le liquide est un mélange de sel marin (500 grammes) et d'alun pulvérisé (200 grammes) dissous dans l'eau. Cette application mérite d'être signalée, parce qu'on croit généralement que, pour l'horlogerie électrique, il faut de toute nécessité employer des piles constantes. Voici dans quelles conditions elle est réalisée :

Les éléments sont de très grandes dimensions. Le cylindre creux de charbon a 9 cent. de diamètre intérieur, et 12 de diamètre extérieur; la plaque de zinc a 6 cent. 1/2 de large,

et ces deux électrodes plongent d'environ 26 cent. dans le liquide.

Les pendules sont au nombre de vingt, distribuées en deux circuits distincts; il y a deux contacts par minute en tout, d'une durée totale de deux secondes.

Les éléments sont au nombre de seize, et on en charge deux par semaine, de manière à avoir toujours une pile à peu près identique à elle-même et un courant d'égale intensité; chaque élément fonctionne donc quatre mois sans qu'on lui donne aucun soin.

M. Helm va même plus loin, et une autre pile de la même nature n'est renouvelée qu'une fois tous les deux ans; il est vrai qu'elle fait un service fort peu actif, celui du télégraphe pour les incendies.

Ces exemples pratiques montrent une fois de plus que, si l'on sait bien employer les piles à un seul liquide, elles peuvent servir dans beaucoup de cas.

Observations sur les piles à un liquide

On peut dire d'une manière générale que, en prenant au hasard deux plaques de métaux différents ou une plaque de métal et une de charbon, et les plongeant dans un liquide conducteur de l'électricité, on fera une pile.

Cette pile sera d'autant plus intense que l'action du liquide sur l'électrode positive (pôle négatif) sera plus vive; l'action du liquide sur l'autre électrode sera nulle, du moins pendant le passage du courant, c'est-à-dire pendant la fermeture du circuit extérieur; mais, cependant, le choix de cette seconde électrode est loin d'être indifférent, et la pile aura d'autant plus d'intensité que la matière de l'électrode sera moins attaquable par le liquide employé; c'est ainsi que le platine et le charbon doivent être préférés, du moins avec l'acide sulfurique, l'acide nitrique et les autres liquides dont nous avons parlé.

L'action électrique résulte, en réalité, de la différence entre deux actions chimiques, dont l'une a lieu, et dont l'autre est empêchée; l'une des électrodes est attaquée, l'autre est préservée de l'attaque du liquide (du moins pendant la fermeture du circuit). Le phénomène électrique résultant est donc d'au-

tant plus marqué que l'action effective est plus énergique et que l'action empêchée l'est moins. C'est ainsi qu'une pile zinc-eau acidulée-fer a peu de puissance; l'action du liquide est très active sur les deux électrodes aussi longtemps que le circuit est ouvert; une fois le circuit fermé, l'action sur le fer est arrêtée, mais elle réagit sur l'attaque du zinc et la diminue. Si au fer on substitue le platine, il n'y a, avant la fermeture du circuit, d'action que sur le zinc, le platine reste inattaqué; quand le circuit est fermé, et que le courant passe, l'action sur le zinc ne se trouve pas diminuée d'une manière appréciable.

Différentes personnes ont proposé des liquides composés : mélange d'acide sulfurique et de sel marin, mélange d'eau salée et de fleur de soufre, etc... Il est fort possible que dans cette voie on arrive à des résultats satisfaisants, mais l'intérêt de cette étude a beaucoup diminué par suite de l'invention des piles constantes dont nous allons parler maintenant.

DEUXIÈME PARTIE

PILES A DEUX LIQUIDES

INTRODUCTION

Nous avons déjà dit que, pour combattre avec succès la polarisation des électrodes, il fallait avoir recours à des substances chimiques capables d'absorber l'hydrogène à mesure qu'il se dégage sur l'électrode négative. Le plus souvent, c'est un second liquide qu'on emploie pour cet objet; l'acide nitrique ou azotique est éminemment propre à cette fonction.

Expérience. — Prenons une pile zinc-platine-acide sulfurique étendu; faisons passer le courant qu'elle fournit dans un galvanomètre convenable. Nous verrons la déviation du galvanomètre décroître et marquer ainsi la marche de la polarisation. Jetons maintenant quelques gouttes d'acide nitrique autour du platine, et aussitôt nous voyons l'intensité du courant augmenter et accuser ainsi la diminution de la polarisation. Il est aisé de comprendre que l'acide azotique s'est décomposé au contact de l'hydrogène; il s'est formé de l'eau et du bioxyde d'azote dont le dégagement produit (1) au contact de l'air des vapeurs d'acide hypoazotique, très sensibles à l'odorat.

Pour obtenir la meilleure utilisation de l'acide nitrique, il faut qu'il ne se répande pas dans toute la masse du liquide, mais, au contraire, qu'il reste concentré autour de l'électrode à

(1) La réaction est probablement plus compliquée; celle que nous indiquons est la plus simple qu'on puisse supposer. Nous reviendrons plus loin sur cette question.

dépolariser; c'est pour remplir cette condition qu'on a adopté les vases poreux destinés à séparer les deux liquides, l'un destiné à dissoudre le zinc, l'autre à dissoudre l'hydrogène dégagé ou prêt à se dégager sur l'électrode négative.

La dénomination de pile à deux liquides est mal choisie, car il peut arriver qu'on soit conduit à employer comme dépolarisant non pas un liquide, mais un solide, nous en donnerons divers exemples; il serait donc plus exact de dire *pile à deux électrolytes;* mais cette appellation n'ayant pas cours, nous n'avons pas cru devoir l'adopter.

Dans la plupart des cas, la dépolarisation chimique s'obtient au moyen de substances fournissant de l'oxygène, qui, en se combinant avec l'hydrogène, l'empêchent de se dégager et de polariser l'électrode négative.

Dans l'expérience que nous avons décrite tout à l'heure, c'est l'acide azotique qui abandonne de l'oxygène en se décomposant et produit le résultat. L'acide nitrique AzO^5, très riche en oxygène et très facile à décomposer, était naturellement indiqué; c'est en l'employant que M. Grove a réalisé une des meilleures piles connues.

D'autres acides que le nitrique pourraient être employés également; l'acide chlorique ClO^5, l'acide chromique CrO^3, l'acide permanganique $Mn^2 O^7$ sont indiqués; mais on ne les emploie pas généralement de cette façon.

Le plus souvent on leur substitue des sels (le chlorate de potasse, le bichromate de potasse, etc.) qui, sous l'action de l'acide sulfurique, dégagent de l'oxygène.

On peut dire d'une manière générale que tous les moyens de produire de l'oxygène sont propres à dépolariser, au moins partiellement, l'électrode négative d'un élément.

Indépendamment des acides, on peut employer des oxydes qui abandonnent facilement leur oxygène; l'eau oxygénée serait excellente, si la difficulté de la préparer et de la conserver ne rendait son emploi pratiquement impossible; mais le bioxyde de manganèse, le bioxyde de plomb peuvent être utilisés, comme on le verra par la suite.

Nous avons dit comment on n'employait pas généralement les acides riches en oxygène seuls, mais engagés dans des sels, dont on les dégage par l'acide sulfurique ou, au besoin, par quelque autre; de même on peut combiner l'emploi des per-

oxydes avec celui de l'acide sulfurique pour dégager de l'oxygène.

Tous les procédés que nous venons de décrire consistent dans l'emploi de corps oxydants ou de mélanges oxydants ; il nous en reste un du même genre à indiquer, c'est l'usage du chlore qui est aussi, comme on sait, un oxydant en présence de l'eau, parce qu'il tend à se combiner avec l'hydrogène et à dégager l'oxygène.

Tous les moyens de produire du chlore peuvent être employés pour la dépolarisation.

Il nous reste à parler d'un moyen chimique de dépolarisation qui est notablement différent de ceux que nous venons d'indiquer et qui à beaucoup d'égards est le meilleur. Il consiste dans l'emploi de sels, comme le sulfate de cuivre, qui se décomposent sous l'influence du courant, déposent leur métal et fixent de l'hydrogène. Il résulte de cet arrangement que la pile dépose sur l'électrode négative un métal, du cuivre, par exemple, au lieu d'hydrogène gazeux; si l'électrode était de cuivre au début, on voit que sa surface ne change pas par le dépôt de métal et que, par conséquent, il n'y a pas de polarisation.

Nous examinerons avec détail tous ces moyens de dépolariser, en indiquant les principales applications qui en ont été faites, suivant la méthode que nous avons suivie en traitant des piles à un seul liquide.

La première idée des procédés que nous venons d'indiquer se rencontre dans un mémoire de Becquerel de 1829 (1). On y lit ce qui suit :

« Je dois faire observer que la pile porte avec elle la cause « des diminutions qu'éprouve continuellement l'intensité du « courant électrique; car, dès l'instant qu'elle fonctionne, il « s'opère des décompositions et des transports de substances « qui polarisent les plaques, de manière à produire des cou- « rants inverses du premier ; l'art consiste donc à dissoudre les « dépôts, à mesure qu'ils se forment, avec des liquides conve- « nablement placés... On y parvient à l'aide du procédé que j'ai « décrit... En diminuant par ce moyen l'intensité du courant « secondaire, on arrive à des effets sensiblement constants. »

(1) *Annales de chimie et physique*, 2e série, t. XLI, 1829.

Cette vue si nettement exprimée il y a cinquante ans, est celle qui a servi d'inspiratrice au présent ouvrage et qui justifie la classification que nous avons adoptée.

On trouve dans ce travail la première indication d'une pile dépolarisée au moyen d'un sel du métal qui constitue l'électrode conductrice, en ces termes :

« Continuons à prendre des solutions saturées de sels mé-
« talliques, qui n'éprouvent aucune décomposition de la part
« du métal qu'on y plonge. Versons en conséquence dans la
« case du cuivre une solution saturée de nitrate de cuivre et
« dans l'autre une solution saturée de sulfate de zinc... La
« déviation est alors de 88° et n'éprouve que lentement une
« diminution... Une addition d'acide nitrique à la solution de
« nitrate ne modifie pas l'intensité du courant. De même pour
« une addition d'acide sulfurique dans l'autre capsule quand
« le zinc a été bien décapé. Voilà donc un maximum d'effet. »

Enfin Becquerel a montré également dans ce mémoire la dépolarisation obtenue au moyen de l'acide nitrique; il opère sur un couple zinc et cuivre avec cloison poreuse (le liquide commun est une solution saturée de sulfate de zinc) et dit :

« D'après la règle générale, le zinc doit être plus attaqué
« que le cuivre, ce qui a lieu effectivement; la déviation est
« alors de 62°; si l'on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique
« dans la capsule où se trouve la lame de cuivre, là où était
« l'action chimique la plus faible, l'aiguille, au lieu de rétro-
« grader, se porte à 86° et reste stationnaire quelque temps...
« La même quantité d'acide mise dans l'autre capsule dimi-
« nue sensiblement l'intensité du courant. »

Et un peu plus loin : « Il m'est arrivé plusieurs fois d'obte-
« nir une compensation telle, que les déviations de l'aiguille
« étaient constantes pendant une heure, avantage qu'on n'a
« jamais avec les piles ordinaires. »

La seule chose qui ait échappé à Becquerel a été le rôle de l'hydrogène dans la polarisation; il n'avait pas vu la nature des réactions chimiques qui s'opèrent dans les piles qui se sont appelées depuis pile Daniell et pile de Grove. Il avait pris cette étude au point de vue purement physique et avait négligé le problème chimique.

CHAPITRE PREMIER

PILE DANIELL

Description. — Force électromotrice. — Résistance. — Des vases poreux. — Actions locales. — Travail perdu. — Sels grimpants. — Pile à ballon. — Pile Daniell à disposition renversée. — Pile dite à auge, modèle anglais. — Signe représentatif conventionnel de la pile. — Pile de Muirhead. — Pile de M. Carré. — Pile de Siemens et Halske. — Pile de Varley. — Pile Minotto. — Pile Trouvé à papier buvard. — Recharge de l'élément. — Pile militaire. — Pile médicale. — Résistance des éléments.

Nous comprenons dans une première série toutes les piles dans lesquelles la dépolarisation s'opère par l'emploi d'un sel.

Pour faciliter notre exposition, nous devons diviser cette série en plusieurs catégories, celle des sulfates, celle des chlorures, etc...; à vrai dire, les deux que nous venons de citer sont les seules qui aient jusqu'ici de l'importance.

Description

Comme nous ne tenons aucun compte de l'ordre chronologique des découvertes, nous ne décrirons pas la pile en question sous la forme que l'inventeur lui donna en 1836 (1); nous la présenterons sous sa forme la plus répandue, au moins en France. La figure 21 montre trois éléments associés en tension. On voit dans chacun d'eux le vase de verre extérieur, un cylindre de zinc creux et mince Z, un vase de porcelaine poreuse et une lame de cuivre C.

Les deux liquides, solution saturée de sulfate de cuivre à l'intérieur du vase poreux et acide sulfurique étendu dans le

(1) *Philosophical Transactions*, 1836, p. 106.

vase extérieur, sont séparés et cependant tenus en communication par les pores du vase de porcelaine.

L'électrode cuivre plonge dans le sulfate, et le zinc dans l'eau acidulée.

On voit que cette pile ne diffère de celle de Volta que par l'addition du sulfate de cuivre au voisinage de l'électrode cuivre. Le zinc se dissout en s'oxydant et formant du sulfate de zinc; l'hydrogène produit par cette réaction, au lieu de se dégager sur l'électrode négative, se substitue dans le sulfate

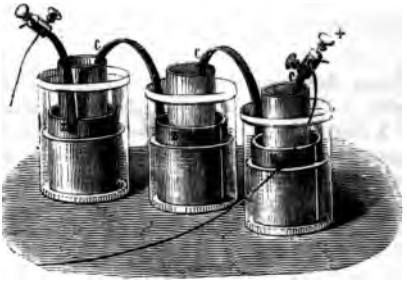

Fig. 21.

de cuivre à une quantité équivalente de cuivre qui se dépose sur l'électrode. Ce dépôt ne modifiant pas chimiquement la surface de l'électrode, on comprend qu'il ne s'y produise rien de comparable à la polarisation.

En d'autres termes, l'addition du sulfate de cuivre suffit à dépolariser complètement l'électrode négative ou conductrice.

Telle est, dans sa simplicité, la combinaison due à Daniell, qui est encore la plus parfaite qu'on ait imaginée.

On comprend que, si la pile fonctionne quelque temps, tout l'acide sulfurique de la cellule extérieure est converti en sulfate de zinc; l'action ne se continue pas moins et presque sans changement de force électromotrice; l'action chimique qui se produit alors se réduit à la substitution du zinc au cuivre dans le sulfate de cuivre, et à la transformation progressive du sulfate de cuivre en sulfate de zinc. Dans la pratique générale, on ne charge pas la pile avec de l'acide sulfurique étendu d'eau; on ne met même pas de sulfate de zinc dans la cellule extérieure, on y met de l'eau pure. Au début l'action est plus faible, la résistance intérieure de l'élément est plus grande;

mais le sulfate de cuivre qui traverse la cloison poreuse se transforme en sulfate de zinc par l'action du zinc, et l'eau pure se trouve bientôt contenir une certaine proportion de sel qui augmente sa conductibilité. Cette première période dure plus ou moins suivant les cas; mais un moyen très efficace de l'abréger consiste à fermer le circuit de la pile avec un conducteur fort court et sans résistance; l'action chimique est rendue ainsi plus active et, au bout d'une heure ou deux, on peut considérer la pile comme arrivée à son fonctionnement normal.

Force électromotrice. — Puisque cette pile ne se polarise pas, sa force électromotrice doit être invariable; en réalité, les deux expressions sont synonymes. L'expérience montre que la force électromotrice de la pile Daniell est, en effet, très constante.

Dans la pratique courante on peut la prendre pour unité et lui comparer les autres.

L'Association britannique (British Association) a adopté une unité qui diffère très peu de celle-là et à laquelle on a donné le nom de *Volt* en souvenir de Volta. L'élément dont la force électromotrice est précisément égale au Volt est peu différent de celui de Daniell : c'est un couple à cuivre plongeant dans une solution de nitrate de cuivre, et zinc amagalmé plongeant dans de l'acide sulfurique étendu de douze fois son poids d'eau.

La force électromotrice de l'élément Daniell est, avons-nous dit, très invariable. Elle varie peu avec la température : M. Sabine a trouvé que, si elle est égale à 1,000 à 18 degrés centigrades, elle ne s'élève qu'à 1,015 quand la température est portée jusqu'à 100°. Elle varie peu avec l'acidité du liquide : si elle est égale à 1,079 avec de l'acide étendu de quatre fois son poids d'eau, elle ne descend qu'à 0,978 avec de l'acide étendu de douze fois son poids d'eau (Latimer Clark and Sabine). Elle varie peu avec la richesse de la solution de sulfate de cuivre : M. Jules Regnauld a donné les chiffres suivants qui se rapportent à un élément sans acide sulfurique, et chargé avec des solutions de sulfate de zinc et de sulfate de cuivre :

Solution saturée de sulfate de cuivre.	175
La même, étendue de deux fois son volume d'eau. . . .	175
La même, étendue de dix fois son volume d'eau. . . .	174
La même, étendue de cinquante fois son volume d'eau. .	172

Ces chiffres ne sont pas exprimés en Volts, mais en unités thermo-électriques; cette unité est égale à la force électromotrice d'un couple bismuth-cuivre dont les soudures sont à 0° et à 100°.

La force électromotrice de l'élément Daniell à acide sulfurique et solution saturée de sulfate de cuivre est égale à 179 unités thermo-électriques. On voit donc, comme nous l'avons dit plus haut, que la substitution du sulfate de zinc à l'acide sulfurique étendu ne change pas notablement la force électromotrice.

Elle ne varie pas avec la richesse de la solution de sulfate de zinc : M. Jules Regnauld a constaté qu'il n'y a pas de changement appréciable quand la solution, d'abord concentrée, est étendue de cent fois son volume d'eau. Elle ne varie pas avec l'épaisseur et la nature du vase poreux : M. Jules Regnauld a essayé diverses natures de cloisons poreuses, baudruche, terre de pipe et porcelaine dégourdie d'épaisseurs variées, tubes de bois de poirier, palissandre, ébène et buis.

Résistance. — Il faut reconnaître, cependant, que l'état et la force d'une pile sont toujours variables; car, si, au début, la solution de sulfate de zinc est trop pauvre, elle devient de plus en plus concentrée et sa conductibilité change constamment; les chiffres suivants montrent qu'elle atteint un maximum et décroît ensuite :

	Pouvoir conducteur.
Solution concentrée de sulf. de zinc (1), poids spécifique 1,441	5,77
La même, étendue d'un volume d'eau.	7,13
La même, étendue de trois volumes d'eau. , ...	5,43

D'autre part, la conductibilité des liquides est variable avec la température; celle d'une solution de sulfate de zinc est maximum à 14°.

Si la nature du liquide change dans la cellule extérieure, elle change aussi dans la cellule intérieure, c'est-à-dire dans le vase poreux. En effet, la solution de sulfate de cuivre s'appauvrit graduellement, et sa conductibilité change avec sa

(1) Ed. Becquerel, *Annales de chimie et physique*, 1846, t. XVII, p. 254.

concentration et avec la température. On peut, à la vérité, ajouter quelques cristaux de sulfate de cuivre ou vitriol bleu dans le vase poreux pour entretenir la dissolution. La dissolution étant d'autant plus lourde qu'elle est plus concentrée, on avait l'habitude autrefois, pour la maintenir à saturation dans toute la hauteur du vase, de soutenir les cristaux à la partie supérieure par un petit diaphragme de cuivre soudé à la lame de cuivre; mais, depuis, on a abandonné cette précaution dans la pratique et on se borne à jeter quelques cristaux au fond du vase. Cette suppression est sans inconvénient, parce que la pile ne perd aucune de ses qualités quand la solution cesse d'être saturée. On y gagne même que la consommation de sulfate est moins active. Il faut reconnaître, cependant, que la dissolution saturée de sulfate de cuivre est plus conductrice que lorsqu'on l'étend d'eau, comme le montre le tableau suivant emprunté au mémoire de M. Ed. Becquerel (1) :

	Pouvoir conducteur.
Sulfate de cuivre. Solution saturée, poids spécifique 1,171.	5,42
La même, étendue de son volume d'eau.	3,47
La même, étendue de trois volumes d'eau.	2,08

On doit donc admettre que la résistance de la pile augmente par l'emploi d'une solution non concentrée; mais il est probable que le sulfate de zinc qui se mêle au sulfate de cuivre relève la conductibilité du liquide.

L'endosmose produit une légère dénivellation et élève le niveau du liquide intérieur un peu au-dessus du liquide extérieur; enfin l'évaporation fait graduellement baisser les deux niveaux et augmente la richesse des dissolutions.

Toutes ces raisons, et d'autres que nous indiquerons bientôt, font que la résistance des éléments Daniell est constamment variable; chaque fois qu'on la mesure, on la trouve différente.

On constate, d'ailleurs, que l'intensité du courant d'une pile Daniell est assez variable d'un jour ou d'une heure à l'autre, et, puisque la force électromotrice ne change pas, il faut bien admettre que c'est sa résistance qui varie.

(1) Ed. Becquerel, *Annales de chimie et physique*, 1846, t. XVII, p. 254.

Il y a donc peu d'intérêt à donner des chiffres relatifs à la résistance des éléments, chiffres qui ne peuvent être que grossièrement approchés et qui, d'ailleurs, ne sont applicables qu'à des dimensions bien déterminées des électrodes et des vases, et à des niveaux choisis des liquides.

Il est important de noter, cependant, que pour l'élément Daniell, monté avec de l'eau pure au début, c'est-à-dire dans les conditions ordinaires de la pratique, la résistance va en diminuant et que, à ce point de vue, la pile s'améliore en travaillant. Cette diminution de résistance est surtout marquée au commencement, parce que l'eau se remplace par une solution de sulfate de zinc; plus tard, elle subit des temps d'arrêt ou même des retours.

Choix des éléments

En général, on emploie des éléments plus grands pour les circuits locaux, et des éléments plus petits pour les lignes télégraphiques, parce que les premiers sont moins résistants que les seconds; cette différence tient à ce que l'étendue des électrodes plongées est plus grande pour les grands éléments, tandis que leur distance est presque la même.

A la vérité, si l'on ne considérait les choses qu'au point de vue physique, il y aurait toujours avantage à employer de grands éléments; mais, dans la pratique, on est obligé de tenir compte d'autres considérations. Il faut songer à la commodité et surtout à l'économie d'achat et d'entretien. Les grands éléments sont plus encombrants et plus exposés à des accidents; mais surtout ils sont plus chers à acquérir et à entretenir de sulfate de cuivre et de zinc métallique.

Par conséquent, on est amené à employer les éléments les moins grands possible, et il est nécessaire de bien comprendre comment les piles résistantes ont peu d'inconvénients dans les circuits longs, et comment les grands éléments sont préférables dans les circuits courts : nous devons donc y insister.

Si, dans un circuit très long, de 3,000 unités de résistance, par exemple, avec un appareil récepteur de 1,000 unités, on emploie une pile de 25 éléments de 10 unités chacun, la résistance totale de la pile sera de 250 unités, et celle du circuit total de 4,250. La résistance de la pile est, comme on voit, une

petite fraction de celle du circuit total : par suite, la substitution d'éléments plus petits, eussent-ils une résistance deux fois plus grande que les premiers, ne changerait pas beaucoup la résistance du circuit, ni, par suite, l'intensité du courant. Mais si, au contraire, nous considérons un circuit court de 2 unités avec un appareil d'une résistance de 3 unités, servi par une pile de 5 éléments, si, d'ailleurs, ces éléments ont chacun 10 unités de résistance, on aura, pour la pile entière, 50 unités, et pour le circuit entier 55 unités de résistance. On voit que la résistance de la pile est l'élément le plus important et que, en le diminuant de moitié par la substitution d'éléments plus grands, on réduirait à 30 unités la résistance du circuit, et, par suite, on doublerait presque l'intensité du courant. Suivons, d'ailleurs, cette idée; l'intensité du courant étant beaucoup plus grande avec les 5 nouveaux éléments de 5 unités de résistance chacun, on pourra réduire leur nombre par exemple à 3; et alors la résistance de la pile sera 15, celle du circuit 20, et finalement l'intensité du courant $\left(\frac{3}{20} \text{ ou } \frac{1}{6}\right)$ est encore plus grande que celle qu'on avait au commencement $\left(\frac{5}{55} \text{ ou } \frac{1}{11}\right)$. Ainsi, pour un circuit court, on est amené à employer des éléments plus grands, sauf à en diminuer le nombre.

Des Vases poreux.

Les cloisons poreuses qui séparent les liquides dans les piles constantes sont, en général, formées de porcelaine poreuse; on peut, cependant, employer aussi du bois, du charbon, de la vessie ou baudruche, de la toile à voile, du papier parcheminé, de la pâte de papier, de la terre de pipe et, en général, toute matière poreuse sur laquelle les liquides employés soient sans action chimique.

M. Becquerel, qui a le premier fait une pile à deux liquides, en 1829, employait du kaolin ou de l'argile exempte de carbonate de chaux, et humectée de liquide. Cette argile était mise au fond d'un tube de verre ouvert à son extrémité inférieure de trous suffisants pour la communication des liquides, mais assez petits pour retenir l'argile : ce tube contenait l'un des

liquides et l'une des électrodes; il était placé dans un autre vase contenant l'autre liquide et l'autre électrode.

Daniell employait, dans ses premiers essais, un fragment d'intestin de bœuf soutenu extérieurement par un tube de cuivre percé de trous qui constituait l'électrode négative de son élément. Cette cloison membraneuse présentait d'assez grands avantages; sa forme cylindrique était excellente et a été très généralement adoptée; elle était très poreuse et peu résistante électriquement. On l'a abandonnée parce qu'elle était trop poreuse et trop fragile.

On est arrivé enfin aux vases poreux proprement dits, de terre ou de porcelaine poreuse; c'est de ces diaphragmes que nous parlerons ici; nous parlerons du papier parcheminé, de la pâte de papier, etc., en décrivant les piles dans lesquelles ils sont employés.

Nous avons expliqué comment, dans l'action régulière et théorique de l'élément Daniell, il se dépose du cuivre sur l'électrode cuivre. Dans la pratique, on trouve qu'il s'en dépose également à la surface interne du vase poreux, et dans les pores mêmes qui finissent par s'obstruer; au bout d'un certain temps, le vase cesse d'être assez poreux et doit être remplacé. C'est là un inconvénient véritable de la pile Daniell sous cette forme; mais c'est un inconvénient dont il ne faut pas s'exagérer l'importance, car les vases poreux sont très peu coûteux et peuvent être remplacés à peu de frais.

Dans le service télégraphique, un vase poreux peut servir de six mois à un an; les marchands de vieux métaux achètent ces vases de porcelaine souvent très chargés de cuivre et savent en tirer parti.

Ces dépôts de cuivre dans l'intérieur du vase poreux présentent souvent une particularité intéressante; ils s'étalent sur les surfaces avec un aspect arborescent; c'est une cristallisation lente dont la vue fait penser au développement d'une fougère. On connaît, d'ailleurs, d'autres exemples de ces formes cristallines dérivant vers les formes végétales; il y en a de classiques sous les noms d'arbre de Saturne (plomb) et d'arbre de Diane (argent).

Il arrive souvent aussi que le dépôt de cuivre s'accumule sur certains points de la surface interne et présente une structure cristalline proprement dite; on voit quelquefois des

cristaux atteignant des dimensions de 2 ou 3 millimètres.

On peut facilement s'expliquer ces dépôts dans les pores et à la surface du vase poreux; ils résultent d'une action électrochimique analogue à celle que nous avons montrée au début de cet ouvrage dans l'expérience de De La Rive sur le zinc ordinaire du commerce, comparé au zinc chimiquement pur. La pâte de la porcelaine contient diverses particules hétérogènes, parcelles de métal ou de charbon, qui produisent des actions locales et la décomposition du sulfate de cuivre; il est probable qu'au commencement ce dépôt est fort lent et qu'il devient d'autant plus rapide qu'il s'est déjà produit plus abondamment.

Ces dépôts de cuivre dans l'épaisseur de la paroi poreuse ont, d'ailleurs, une autre propriété que nous ne devons pas oublier; ils diminuent la résistance intérieure de l'élément. C'est un fait que des expériences répétées nous ont prouvé et que chacun peut vérifier facilement (1). Il nous semble que l'explication en est facile : la paroi poreuse présente une grande résistance électrique parce que la section totale des canaux remplis de liquide est fort petite; quand une partie de cette section est remplacée par du cuivre, métal très bon conducteur, il doit arriver que la résistance totale soit réduite d'autant (2).

On est porté à croire que le choix du vase poreux influe beaucoup sur l'intensité du courant en changeant la résistance intérieure de l'élément; il résulte, cependant, d'expériences de M. Gaugain (3) que des vases dont la porosité est très différente peuvent ne changer que très peu la résistance des éléments. On doit donc conclure que les vases peu poreux doivent être préférés dans toutes les piles qui doivent faire un service continu et prolongé; mais il faut avoir soin de les plonger dans l'eau avant de monter la pile, ou mieux monter la pile plusieurs heures avant de s'en servir, pour laisser aux liquides le

(1) Il suffit de mesurer la résistance de deux éléments bien semblables, dans l'un desquels le vase poreux est neuf, tandis que, dans l'autre, il est vieux et notablement chargé de cuivre. La différence est fort grande; nous avons trouvé pour résistance 34 et 14.

(2) Il faut noter que le cuivre ne donne pas lieu à une polarisation d'électrodes dans ces circonstances, autrement les choses se passeraient tout à fait à l'inverse.

(3) *Annales télégraphiques*, janvier-février, 1876.

temps de pénétrer les pores et de se mettre en contact l'un avec l'autre.

Les vases très poreux ont, d'ailleurs, l'inconvénient de laisser les liquides se mélanger trop facilement; il en résulte une action directe du zinc sur le sulfate de cuivre et un dépôt de cuivre sur le zinc, défaut grave inhérent à la pile Daniell et sur lequel nous allons nous étendre maintenant.

Actions locales. Travail perdu. — Le sulfate de cuivre qui traverse la cloison poreuse se trouve au contact du zinc; il est décomposé par une action électro-chimique locale; du cuivre pulvérulent se dépose sur le zinc en une boue noire non susceptible d'être utilisée (1).

Cette action ne concourt pas à la production du courant; elle a lieu surtout dans les éléments à vases très poreux, comme on le comprend aisément; mais elle se produit dans tous les éléments Daniell, quels qu'ils soient, comme on le verra par la suite.

C'est une dépense en pure perte, et un inconvénient grave de la pile que nous étudions actuellement.

Cet inconvénient serait peu marqué, si le courant circulait d'une manière continue; mais, dans la plupart des applications, les piles, et notamment les piles Daniell, sont utilisées seulement d'une manière intermittente et souvent avec de longs intervalles de repos. Beaucoup des piles télégraphiques, ou employées aux services domestiques, ne fonctionnent que quelques minutes par jour; on peut donc dire qu'elles sont presque toujours en circuit ouvert; dans ces conditions, le défaut dont nous parlons est à son maximum.

Il va sans dire que, si, au contraire, les éléments sont employés d'une manière très active, comme dans un poste télégraphique très important, ou dans un service de pendules électriques, le même défaut est beaucoup moins grave; le sulfate de cuivre et le zinc consommés le sont beaucoup plus utilement.

Mais, même dans le cas exceptionnel où un élément Daniell fournit un courant constant, il y a une certaine quantité de sulfate de cuivre qui traverse le vase poreux, se décompose

(1) On lit dans quelques ouvrages que cette poudre, brune ou noire, est de l'oxyde de cuivre; c'est là une erreur. Il est facile de s'en rendre compte en la traitant par un acide faible, comme l'acide acétique.

au contact du zinc et dépose sur sa surface du cuivre pulvérulent.

Pour nous résumer sur ce point, nous dirons qu'un élément Daniell ordinaire consomme presque autant de sulfate de cuivre et de zinc, quand son circuit est ouvert et quand il ne fait aucun travail utile, que dans le cas où le circuit est fermé et où il fonctionne réellement comme producteur d'électricité.

Ce défaut est à peu près le seul qu'on puisse trouver à la pile Daniell; mais il est assez grave pour qu'on ait été amené à lui préférer, dans beaucoup de cas, des piles, comme celle de Leclanché, qui, cependant, ne réalisent pas à beaucoup pris aussi exactement les conditions d'une pile constante.

La pile Daniell peut présenter ce défaut à un degré plus ou moins grand, suivant que le vase poreux est plus ou moins poreux; il est moindre si l'on emploie des vases poreux plus épais ou plus cuits. Parmi les modifications à la pile Daniell que nous décrirons bientôt, quelques-unes présentent justement l'avantage de réduire beaucoup l'effet nuisible dont nous nous occupons ici.

On peut remarquer, d'ailleurs, que les vases poreux en se chargeant de cuivre deviennent moins poreux et par là améliorent la pile, au moins pendant un certain temps; mais il va sans dire que, quand la porosité est trop réduite, la pile ne fonctionne plus et qu'elle ne donnerait plus aucun courant si les pores de la cloison étaient complètement obstrués.

Enfin la consommation en pure perte de sulfate de cuivre est moindre quand la solution de sulfate est moins concentrée; et, comme la réduction de la concentration ne diminue pas la force électromotrice et n'augmente pas la résistance notablement, on voit qu'il y a grand intérêt, comme nous l'avons dit plus haut, à ne pas employer de solution saturée de sulfate de cuivre.

Il importe de remarquer que le dépôt de cuivre sur le zinc n'amène pas de changement dans la force électromotrice de l'élément; ce qui confirme encore une fois ce que nous avons dit d'une manière générale de sa constance dans l'élément Daniell.

Dans quelques modèles de piles Daniell, on a eu la précaution de suspendre le zinc et d'éviter qu'il repose sur le fond du vase de verre; on évite ainsi les actions locales qui résultent

du contact du zinc et des débris qui s'accumulent toujours au fond. On remarque, en effet, dans les piles ordinaires, que les zincs sont plus usés à la partie inférieure que vers le haut; cela tient pour une part à l'action locale de ces détritus qui touchent le zinc et qu'il est donc sage d'écarter.

Sels grimpants. — La pile Daniell a encore un petit défaut que nous devons noter : quand le liquide du vase extérieur commence à se saturer de sulfate de zinc, il se forme des *sels grimpants* qui montent le long des parois du vase extérieur et même du vase poreux; ce sel dépasse même le bord du vase de verre et redescend à l'extérieur, si l'on ne donne pas à la pile les soins nécessaires de propreté. Le mécanisme de cette formation est facile à comprendre. Au début, soit par une secousse, soit autrement, un peu de liquide se trouve amené en couche mince sur la paroi du vase. L'évaporation fait disparaître l'eau et laisse des cristaux. Tout aussitôt l'action capillaire s'exerce soit entre le cristal et la paroi, soit à côté du cristal; une petite quantité de solution s'élève ainsi au-dessus du niveau général du liquide. L'évaporation agit alors sur cette petite portion de la solution et agit dans des conditions très favorables à cause de la minceur de la couche. Un nouveau cristal se dépose et l'action se continue de proche en proche, dans le sens horizontal et dans le sens vertical.

La formation des sels grimpants, aussi longtemps qu'ils ne dépassent pas le bord supérieur du vase de verre et qu'ils ne vont pas établir de communications anormales entre les éléments, n'est pas défavorable; on pourrait même dire qu'elle est avantageuse, puisqu'elle réduit la concentration de la solution de sulfate de zinc. Nous avons précédemment montré, par des chiffres, que la solution saturée est moins conductrice que la même étendue d'un volume d'eau. D'ailleurs, quand la solution est saturée, elle devient incapable de dissoudre le sel qui se forme par l'action de la pile, et la pire chose qui puisse arriver, c'est le dépôt de sulfate de zinc cristallisé sur le zinc ou sur le vase poreux dans sa partie baignée, car il supprime l'action chimique ou le contact des liquides.

On voit donc qu'il y a intérêt à enlever les sels grimpants et à ne pas les remettre dans le vase de verre, mais à les rejeter tout à fait de la pile.

On a proposé, pour empêcher la production des sels grimpants, de répandre sur les liquides une légère couche d'huile qui supprime toute évaporation; ce moyen n'a guère été employé, à cause de la malpropreté qu'il amène inévitablement; on voit, d'ailleurs, que la concentration marche alors très rapidement, ce qui est nuisible à la conductibilité, comme nous venons de l'expliquer.

On peut également empêcher les sels grimpants de déborder le vase de verre, en barbouillant la partie supérieure avec une matière grasse quelconque (de la paraffine par exemple).

Les sels grimpants de sulfate de zinc sont faciles à détacher sur la paroi des verres, soit avec les doigts, soit avec un chiffon; mais sur la paroi des vases poreux, ils tiennent beaucoup plus énergiquement et il est difficile de les enlever en frottant. Aussi a-t-on soin de faire émailler la partie supérieure qui dépasse le liquide; sur cette surface les sels grimpants se détachent aussi facilement que sur le verre.

Élément Daniell perfectionné

Nous avons cherché à construire un élément Daniell aussi satisfaisant que possible. Voici la disposition à laquelle nous nous sommes arrêté :

L'électrode positive est formée d'un cylindre de zinc qui enveloppe le vase poreux et qui en est maintenue à une très petite distance au moyen de quatre minces baguettes verticales; le zinc et les baguettes sont maintenus dans leurs positions par deux bagues de ficelle fortement serrées.

La queue du zinc est taillée dans la même feuille de métal que le cylindre lui-même; résultat auquel on peut arriver sans perte dans le découpage, à la condition de tailler les zincs deux à la fois, l'un à l'opposé de l'autre.

L'électrode de cuivre est taillée de la même manière dans la feuille; elle forme un cylindre qui prend place à l'intérieur du vase poreux. Des baguettes de bois, placées autour du cuivre et attachées avec deux ficelles, le maintiennent à petite distance de la surface intérieure du vase poreux, sans contact avec lui. Aux deux tiers de la hauteur du cuivre, est fixée sans soudure et simplement accrochée une petite lame circulaire; elle forme cloison sans arrêter le mouvement du liquide, qu'on facilite

encore en la perçant de quelques trous à l'emporte-pièce ; dans la boîte ainsi formée, on place des cristaux de sulfate de cuivre qui maintiennent la dissolution à saturation.

Enfin, dans le vase extérieur, on place une solution de sulfate de zinc au maximum de conductibilité, c'est-à-dire une solution d'abord saturée de sel et étendue ensuite d'un volume d'eau égal au sien (densité 1,10 environ).

Ces dispositions ont pour objet de réduire au minimum la résistance intérieure de l'élément et de le rendre aussi fixe qu'il est possible ; pour des expériences de précision, il convient de déterminer au début avec un pèse-sel la densité du sulfate de zinc et de la ramener toujours au même degré par une petite addition d'eau pure à mesure qu'elle se concentre, soit par l'évaporation, soit par la formation de sulfate de zinc dans la pile.

Sans doute l'emploi de cuivre en solution saturée a pour effet d'augmenter beaucoup la dépense, mais nous supposons ici qu'il s'agisse d'un appareil destiné à des expériences de précision et pour lequel la question de dépense soit secondaire.

A ce point de vue, les précautions que nous venons d'indiquer nous paraissent indispensables ; comment pourrait-on, en effet, mesurer utilement la résistance intérieure d'un élément, à moins que la distance respective des électrodes ne soit tout à fait invariable et la composition des liquides bien connue et fixe ?

C'est seulement avec des éléments ainsi arrêtés qu'on peut espérer d'avoir des résultats concordants ou seulement comparables. A la vérité, il est très probable que ces précautions ne seront pas suffisantes ; mais elles sont nécessaires.

Pile Daniell

A DISPOSITION RENVERSÉE

Pendant longtemps, on a disposé la pile Daniell à l'inverse de ce que nous avons dit dans ce qui précède ; le zinc, au lieu d'être à l'extérieur du vase poreux, était à l'intérieur. On employait un gros cylindre de zinc plein comme électrode soluble ; le cuivre était placé autour du vase poreux et servait en même temps d'électrode conductrice et de vase pour contenir le

liquide. Indépendamment du cylindre extérieur de cuivre, on en mettait un autre très voisin du vase poreux afin de diminuer la résistance de l'élément; ce cylindre intérieur était percé de trous pour faciliter la circulation du liquide (solution de sulfate de cuivre). Enfin on mettait des cristaux de sulfate de cuivre entre les deux cylindres de cuivre pour entretenir la dissolution saturée pendant longtemps, malgré la consommation de la pile.

Cette disposition paraît, à première vue, bien supérieure à celle qui a été décrite précédemment; elle supprime le vase de verre et, par suite, les accidents qui résultent de sa fragilité. Cependant, elle a été abandonnée dans la pratique pour la combinaison décrite précédemment. Nous allons en donner les raisons :

1° La pile à vase de cuivre est beaucoup plus coûteuse de premier achat, à cause de la grande quantité de cuivre rouge qui entre dans sa composition, et aussi de la grande quantité de sulfate de cuivre dont on la charge au début;

2° Il peut arriver que le vase de cuivre se perce et que le liquide se mette à fuir; il suffit pour cela que le métal présente quelques impuretés et qu'il se produise une de ces actions électro-chimiques locales dont nous avons parlé plusieurs fois;

3° Le zinc est employé sous forme de zinc fondu, ce qui est nuisible, parce que la fonte présente le plus souvent des cavités intérieures dans lesquelles le liquide pénètre et dans lesquelles se produisent des actions locales qui rongent le métal sans effet utile;

4° Le zinc emplit presque complètement le vase poreux et laisse peu de place au liquide, qui se sature bientôt de sulfate de zinc et devient impropre à en dissoudre davantage; d'où résulte un trouble grave dans le fonctionnement de la pile.

On doit reconnaître que Daniell avait dès l'abord pressenti cette difficulté, et qu'il avait proposé une disposition accessoire pour renouveler l'eau destinée à dissoudre le sulfate de zinc; mais cette addition compliquait l'appareil et augmentait son prix. A la vérité, on améliorerait sensiblement l'élément sans le compliquer en remplaçant le zinc massif par un cylindre de zinc creux formé d'une plaque recourbée assez mince; on augmenterait ainsi beaucoup la quantité d'eau dans laquelle baigne le zinc.

Avant de quitter le sujet qui nous occupe, il convient de remarquer que l'élément à cuivre extérieur présente cette particularité d'une surface considérable de l'électrode négative par rapport à l'électrode soluble. Nous avons dit à propos de la pile Wollaston, que cette condition était favorable pour les piles à un seul liquide; nous devons noter qu'il n'en est pas de même pour les piles à deux liquides ou du moins pour la pile Daniell. Puisque la dépolarisation de l'électrode négative est complète, il n'y a aucun avantage à augmenter sa surface; et les considérations qui guident dans le choix des électrodes sont tout autres et sont suffisamment indiquées dans ce que nous venons de dire.

Les personnes qui s'intéressent à l'histoire du progrès des appareils trouveront des détails sur les premières piles de Daniell dans un ouvrage excellent de ce physicien, *Daniell's Introduction to Chemical Philosophy*, 2e édition, Londres, 1843, ou encore dans le *Traité d'Électricité de De La Rive*.

Pile à ballon

On a employé pendant quelques années en France, et on emploie encore dans quelques pays une disposition de la pile Daniell représentée par la figure 22, et qui a l'avantage de dispenser de tous soins pendant une période de six mois ou davantage. Le ballon renversé qui surmonte l'élément contient 1 kilogramme de sulfate de cuivre en cristaux et est en outre rempli d'eau; il est fermé par un bouchon de liège traversé par un tube de verre ou mieux de gutta-percha; ce tube descend jusqu'au liquide contenu dans le vase poreux. La solution de sulfate de cuivre étant d'autant plus dense qu'elle est plus concentrée, on voit que la partie de ce liquide qui est dans le vase poreux est constamment tenue à saturation, car, à mesure qu'elle s'appauvrit, elle est remplacée par la solution saturée qui descend du ballon.

Le vase de verre lui-même est clos par un couvercle de bois qui supporte le ballon; il résulte de là que l'évaporation est réduite à fort peu de chose, que, par conséquent, les sels grimpants se forment peu ou point et que le liquide se conserve. .

Une pile à ballon a fonctionné à la gare du Chemin de fer d'Orléans, à Paris, pendant plus d'un an sans qu'on y ait touché en aucune façon; cet appareil remplissait d'une manière

très satisfaisante les conditions de la pratique. Cependant, on l'a remplacé soit par la pile Callaud, soit par celle de Leclanché, qui sont encore plus économiques.

La raison de cette infériorité par rapport à la pile Callaud

Fig. 22.

paraît être dans la saturation continuellement entretenue de la dissolution de sel de cuivre, dont nous avons indiqué plus haut l'inconvénient.

Pile Daniell

DITE A AUGE, MODÈLE ANGLAIS

La pile représentée par la figure 23 a été longtemps employée presque exclusivement en Angleterre pour le service télégraphique, et y est encore très répandue.

Une boîte en bois de teck est divisée en dix compartiments par des plaques d'ardoises; chacun d'eux est divisé en deux cellules par une plaque de porcelaine poreuse blanche. On met à cheval sur chaque ardoise une lame de cuivre qui supporte, d'un côté, une plaque de cuivre et, de l'autre, un zinc fondu. Dans la dernière cellule à droite est un zinc soudé à une lame

de cuivre serrée sous un bouton et qui représente le pôle négatif de la pile. Dans la dernière cellule à gauche est une plaque de cuivre qui aboutit également à un bouton et sert de pôle positif à la pile.

Dans les cellules à électrode cuivre, on met de la dissolution de sulfate de cuivre, et, par surcroît, quelques cristaux; dans les autres, on met de l'eau pure ou du sulfate de zinc en solution très étendue.

Cette disposition présente des avantages. Elle dispense des vases de verre qui sont sujets à se casser, quelquefois même

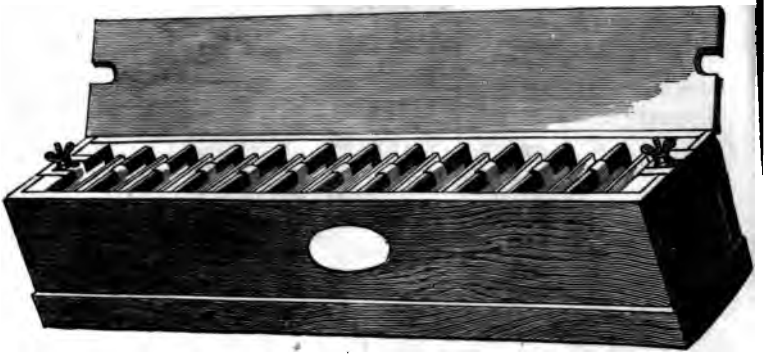

Fig. 23.

sans cause apparente. La boîte de bois, bien enduite de glu marine intérieurement, est très étanche, et les liquides ne doivent pas fuir; il arrive malheureusement assez souvent que l'étanchéité fait défaut et que la pile est hors de service. Cette boîte, très solide, est d'un transport facile quand elle n'est pas chargée de liquide. Les électrodes de zinc et de cuivre de chaque élément sont à une distance bien régulière et ne viennent pas toucher la cloison poreuse, pour peu qu'on prenne de soin dans le montage (ces dernières conditions sont difficilement remplies avec les éléments cylindriques tels qu'on les emploie en France). La boîte étant fermée par un couvercle de bois, l'évaporation des liquides est extrêmement lente. Enfin, de toutes les formes connues, c'est la moins encombrante.

Nous critiquerions seulement l'emploi du zinc fondu; mais ses inconvénients ne paraissent pas avoir été sentis en Angleterre, peut-être parce qu'on n'en a jamais employé d'autre.

Cependant, nous voyons qu'on a reconnu l'avantage que présentent les zincs fondus dans un moule fermé sur les zincs simplement coulés dans une lingotière (1).

Cette pile est appelée en Angleterre *trough battery*, pile à auge. Les dimensions habituelles des électrodes sont : pour le cuivre, un carré de 7 cent. de côté; pour le zinc, un rectangle de 9 cent. sur 5. La pile peut fonctionner un mois sans qu'on ait à ouvrir la boîte.

Une pile de 10 éléments coûte 26 fr. 25 et l'entretien revient à 10 francs par an, soit 1 franc par an et par élément; ce sont là des chiffres fort satisfaisants.

Signe représentatif conventionnel de la pile

Dans les ouvrages anglais, on représente généralement les piles par une figure conventionnelle qui, originairement, re-

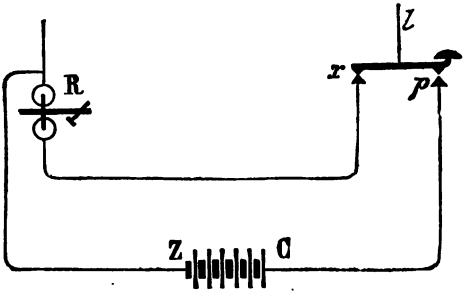

Fig. 24.

présentait la pile Daniell à auge ou la pile à sable dont nous avons parlé dans la première partie. La figure 24 montre cette représentation de la pile; chaque couple est indiqué par deux traits; l'un plus épais et plus court, c'est le zinc; l'autre plus long et plus étroit, c'est le cuivre. Les signes + et — ou C et Z marquent les pôles de la pile.

Pile de Muirhead

Cette pile est encore une de celles qui sont le plus employées en Angleterre; il y a 20,000 éléments de ceux que nous allons

(1) Sivewright, *Journal of the Society of Telegraph Engineers*, vol. IV, p. 128.

décrire au bureau central des télégraphes du gouverner anglais, à Londres.

Le vase extérieur est de forme carrée et de porcelaine blan on y place un vase poreux de terre rouge dans lequel se lo

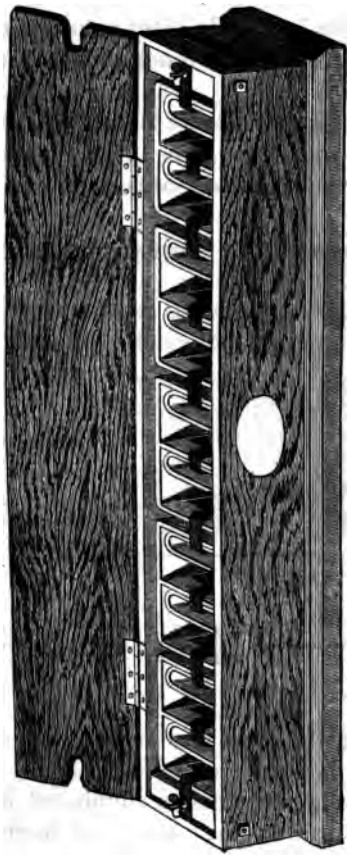

Fig. 25.

l'électrode cuivre et le sulfate; à l'extérieur du vase poreu: place l'électrode de zinc dans l'eau avec le sulfate de zinc. électrodes de cette pile ne diffèrent pas de celles de la précédente.

Pour une raison d'économie, ces éléments sont réunis (par deux, c'est-à-dire que chaque vase extérieur de porcel contient deux compartiments et deux éléments complets. (

disposition présente une condition favorable qui se rencontre également dans les éléments cylindriques français que nous avons décrits en premier lieu; la cellule, destinée à recevoir le sulfate de zinc et à le dissoudre, a un volume assez considérable.

La figure 25 représente plusieurs éléments de ce genre réunis dans une boîte suivant l'usage anglais.

Pile de M. Carré

Cette pile ne diffère que fort peu de la pile Daniell française à vase poreux, que nous avons décrite en commençant. M. Carré remplaçait simplement le vase poreux ordinaire, par un vase de papier parcheminé. La résistance de cette cloison poreuse était fort petite; c'était là le but qu'avait en vue son auteur. Toute la pile était disposée en vue d'obtenir une diminution de la résistance; les cylindres de zinc avaient 55 cent. de haut sur 11 cent. de diamètre.

C'est avec une pile de 60 éléments ainsi disposés que M. Carré a fait de la lumière électrique; et c'est une chose que nous croyons intéressant de mentionner, parce que c'est la seule fois que la pile Daniell ait été essayée à cet usage. Les essais ont été faits à la Sorbonne, au laboratoire de M. Jamin.

A vrai dire, la pile de M. Carré n'était propre qu'à faire de la lumière électrique, ou à servir à des expériences analogues, c'est-à-dire à fournir un courant continu, d'une très grande intensité et pendant une durée de quelques heures. La fragilité de la cloison poreuse rendait la pile impropre à des emplois de longue durée; elle a sans doute empêché cette pile si heureusement combinée de se répandre. Nous sommes porté à croire que cette disposition, malgré l'inconvénient unique que nous signalons, mérite d'être reprise par les personnes qui font de la lumière électrique à la pile, dans les endroits où le matériel est à poste fixe et où, par conséquent, on peut prendre toute espèce de précautions. On éviterait ainsi l'incommodité des vapeurs acides qui sont tout à fait dangereuses à respirer et on réduirait notablement la dépense; nous reviendrons sur ce sujet quand nous parlerons de la pile Bunsen.

M. Carré a pu faire fonctionner sa pile pendant deux cents heures de suite sans affaiblissement sensible, en ayant soin de

remplacer toutes les vingt-quatre heures par de l'eau pure, une partie du sulfate de zinc qui baigne l'électrode (1).

Pile de Sir William Thomson

Cet illustre physicien a étudié une disposition très originale de la pile Daniell. Les éléments sont superposés les uns aux autres comme dans la pile à colonne de Volta, et dans une pile à sulfate de plomb proposée antérieurement par M. Marié Davy.

Ces éléments (fig. 26) sont formés de plateaux de bois doublés, sur toute leur surface intérieure, d'une feuille de plomb

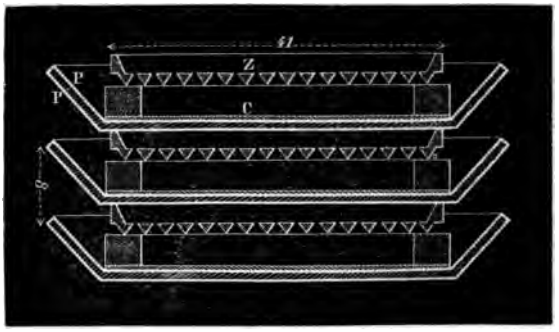

Fig. 26.

qui leur donne l'étanchéité; au fond du plateau est une feuille de cuivre qui constitue l'électrode négative. Aux quatre coins de ces plateaux carrés, on met des blocs de bois qui supportent l'électrode zinc. Cette dernière a la forme singulière d'une grille ou d'un gril dont les barreaux sont rapprochés, mais laissent entre eux un espace pour la circulation du liquide; les pieds de ce gril renversé sont tournés vers le haut et servent à porter l'élément supérieur.

En général, on entoure ce zinc d'un papier parchemin qui constitue un vase poreux et prévient le mélange des liquides, mais qui n'est pas absolument indispensable.

La communication entre un élément et le suivant est obtenue très simplement par leur superposition, et très sûrement à

(1) *Bulletin de la Société d'encouragement.* Rapport de M. Jamin, juin 1868

cause de leur poids qui presse le fond de plomb de chaque plateau sur les quatre coins du zinc placé au-dessous.

Il faut avoir soin, quand on monte ces éléments, de faire en sorte qu'ils soient bien horizontaux; pour cela, il n'y a qu'à y verser du liquide, et à voir s'il est répandu également au fond.

L'avantage de cette forme est la très faible résistance qu'elle donne aux éléments; on l'emploie comme pile locale dans l'exploitation des télégraphes sous-marins où fonctionne l'appareil de Sir William Thomson, connu sous le nom de *Siphon Recorder*. Nous savons également qu'on l'emploie en Russie dans les laboratoires, et qu'on a fait de la lumière électrique avec une pile de ce genre. On la connaît malheureusement peu en France, et nous croyons avoir construit la première qui y ait été essayée. Nous avons substitué récemment aux plateaux de bois qui sont faits de plusieurs pièces et sont sujets à se détériorer par l'action de l'humidité, des plateaux de carton durci qui tiennent l'eau et qui dispensent du doublage de plomb.

On recommande de charger la pile avec une solution de sulfate de zinc de densité 1,10 et on ajoute le sulfate de cuivre en petits cristaux placés aussi régulièrement que possible tout autour du plateau et au fond.

On ne peut guère empiler plus de 8 à 10 éléments en une seule colonne; on réunit ensuite ces séries les unes aux autres par des conducteurs très gros.

Si la pile sert à des expériences délicates ou à faire travailler le Siphon Recorder, il faut la surveiller constamment, enlever quotidiennement un peu de solution de sulfate de zinc et la remplacer par de l'eau pure. Il faut tâcher de maintenir la densité entre 1,30 et 1,10, et, pour cela, il faut la mesurer de temps à autre avec un pèse-sel.

La description que nous avons sous les yeux (J.-A. Ewing, Edinburgh, 1870) invite les personnes qui emploient la pile à ne jamais laisser la pile à circuit ouvert, pour éviter le dépôt de cuivre sur le zinc; il vaut mieux, quand on cesse d'utiliser la pile, la mettre en court circuit pour qu'elle épuise rapidement le sulfate de cuivre qu'elle contient.

Il y a intérêt à mesurer de temps à autre la force électromotrice de chacune des séries et de chacun des éléments séparément, et, quand on en rencontre un qui a beaucoup

perdu, par suite d'un dépôt de cuivre sur le zinc, il faut ou l'enlever tout à fait ou le mettre en court circuit pour supprimer la résistance inutile qu'il introduit dans le circuit.

Pile de Siemens et Halske.

La pile de MM. Siemens et Halske, de Berlin, est une pile

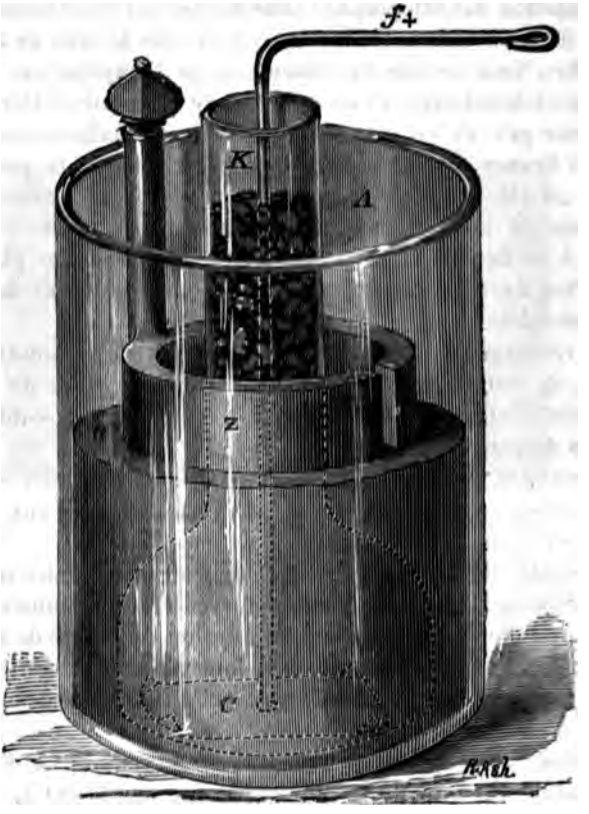

Fig. 27.

Daniell à cloison poreuse comme celles qui précèdent. Elle est très employée surtout en Allemagne et en Russie. La figure 27 ci-jointe qui la représente, nous a été obligeamment prêtée par MM. Siemens, de Londres.

Le cuivre C est à la partie inférieure du vase de verre; le

diaphragme présente la forme d'une cloche. On remarque notamment la cheminée centrale dans laquelle est maintenu un tube de verre par lequel passe le fil de cuivre qui aboutit à l'électrode cuivre et qui est le rhéophore positif de l'élément.

Le vase poreux soutient une masse de pâte de papier traité à l'acide sulfurique, qui augmente l'épaisseur de la cloison poreuse.

Le zinc Z placé à la partie supérieure de l'élément est un cylindre très épais ; il est fondu dans un moule et présente un appendice vertical dans lequel se trouve saisie une tige de cuivre assez forte surmontée d'une rondelle et d'un bouton. Ce bouton qui se visse sur la tige est employé à serrer le rhéophore positif de l'élément suivant.

MM. Siemens et Halske ont varié plusieurs fois les dispositions de détail de cet élément; au début (voir *Annales Télégraphiques*, 1859, novembre-décembre) il n'y avait pas de vase de porcelaine poreuse, la pâte de papier était seule. Mais les caractères généraux de cet élément sont restés les mêmes; la très grande épaisseur du vase poreux supprime presque complètement la diffusion du sulfate de cuivre et, par suite, l'action chimique en pure perte et la consommation inutile de zinc et de sulfate de cuivre. Par contre, la résistance intérieure des éléments est considérable, de telle sorte qu'ils ne peuvent pas être employés comme pile locale.

Pile de Varley

Un des électriciens les plus ingénieux de l'Angleterre, M. Cromwell Varley, a proposé un moyen de supprimer complètement le transport du sulfate de cuivre au travers de la cloison poreuse, que MM. Siemens et Halske n'ont fait que diminuer et ralentir. Ce moyen consiste dans la substitution d'oxyde de zinc à la pâte de papier de l'élément précédent. On comprend que le sulfate de cuivre qui pénètre dans la masse d'oxyde de zinc forme du sulfate de zinc et dépose de l'oxyde de cuivre en poudre noire.

Cette idée originale n'a peut-être jamais été réalisée que par M. Varley; mais elle mérite d'être rapportée ici, car elle montre au lecteur quelle infinie variété de ressources présente la chimie aux personnes qui savent chercher.

Il va sans dire que cette cloison poreuse se détruit avec le temps ; il paraît, en outre, qu'elle est très résistante. Ce sont là des inconvénients pour la pratique courante ; mais ils peuvent n'être que fort peu importants dans des expériences de précision qui exigeraient, d'ailleurs, une pile aussi parfaite que possible.

D'après M. Varley (et nous tenons ce renseignement de sa propre bouche), l'emploi de l'oxyde de zinc et la suppression conséquente de tout dépôt de cuivre sur le zinc suppriment les petites variations de force électromotrice qu'on observe autrement et qui l'ont gêné dans des expériences de recherche d'un défaut survenu au câble transatlantique de Brest à Saint-Pierre.

Pile Minotto

Feu M. Minotto (de Venise) a disposé une pile qui est très employée en Italie ; c'est une pile Daniell à sable. Le cuivre est formé d'un disque rond de cuivre placé au fond du vase de verre et attaché à un fil de cuivre recouvert de gutta-percha qui s'élève verticalement et sert de rhéophore ; quelquefois on remplace le disque par un fil enroulé en spirale plate. Sur cette électrode, on met une certaine quantité de sulfate de cuivre en cristaux, une couche assez épaisse de sable de rivière (1), et enfin le zinc sous forme d'un disque plat assez épais qui baigne dans l'eau.

Nous voyons, dans un ouvrage récent (*Telegraphy by MM. Preece and Sivewright*, London, 1876), que la pile Minotto est employée dans toute l'Inde anglaise. On a soin de séparer les cristaux de sulfate de cuivre par un morceau de toile ou de papier buvard, du sable, qui se place au-dessus. On préfère la sciure de bois au sable quand on en a sous la main ; cette modification a été brevetée en 1860 par Sir William Thomson.

Enfin on emploie des zincs, non pas plats, mais d'une forme bombée par dessous, sans doute pour permettre le dégagement des bulles de gaz qui se forment quelquefois dans la pile Daniell.

MM. Preece et Sivewright ajoutent que cette pile fait un excellent service, qu'elle dure environ dix-huit à vingt mois sur les lignes importantes et jusqu'à trente-deux mois sur les lignes à faible trafic.

(1) Il faut employer du sable siliceux et éviter le sable calcaire.

Pile Trouvé à papier buvard

La pile de M. Trouvé est la plus récente et l'une des plus heureuses parmi les modifications de la pile Daniell.

La figure 28 représente un élément séparé ; à la partie intérieure est un disque de cuivre, à la partie supérieure un disque de zinc et entre deux une assez grande épaisseur de disques de papier buvard. La moitié inférieure de ce papier a été trempée dans une solution concentrée de sulfate de cuivre, la moitié

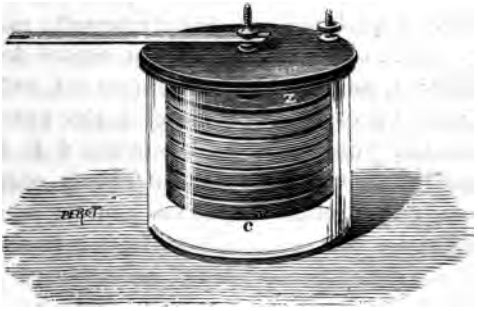

Fig. 28.

supérieure dans du sulfate de zinc. Nous avons donc là tous les éléments d'une pile Daniell au sens général du mot. Il va sans dire que, si cet appareil est absolument sec, il est absolument inerte. Pour en faire une source d'électricité ou, pour parler simplement, un élément voltaïque, il faut y ajouter de l'eau ; mais il suffit d'y mettre la quantité d'eau que le papier peut absorber. De cette manière il n'y a pas de liquide libre et M. Trouvé a pu appeler sa pile *pile humide* pour la distinguer des piles à liquides proprement dites.

Revenons à la description de l'élément ; les deux électrodes et le papier sont maintenus par une tige de cuivre centrale isolée par un tube d'ébonite qui dépasse le zinc et s'élève même au-dessus d'une plaque d'ardoise ou d'ébonite qui couronne l'élément. Cette plaque sert de couvercle au vase de verre dont les bords sont rodés avec soin pour prévenir toute évaporation. La tige de cuivre centrale est surmontée enfin d'un bouton qui se visse et qui sert à établir la communication

avec l'élément suivant ou avec le circuit ; le pôle négatif est un fil de cuivre soudé à la partie supérieure de l'électrode de zinc.

Plusieurs avantages de cette pile sont faciles à apercevoir. Tant qu'elle est sèche, elle ne peut s'user en aucune façon quoique chargée ; or, pour la sécher, il n'y a qu'à exposer les éléments pendant quelques heures dans un courant d'air ou au soleil. Si l'on veut s'en servir, il suffit de mouiller les éléments ; si les éléments sont séparés les uns des autres et pareils à celui de la figure, il faut les présenter sous le robinet d'une fontaine coulant lentement, et répéter cette opération une seconde fois à quelques minutes d'intervalle pour donner à la première eau le temps d'aller jusqu'au centre des disques; on peut, d'ailleurs, admettre que l'élément est suffisamment humide quand, en pressant le cuivre et le zinc entre le pouce et l'index, on fait suinter des gouttes d'eau à la surface du papier. Quand plusieurs éléments sont réunis ensemble sur un même couvercle, comme c'est le cas pour la pile médicale ou la pile militaire que nous allons faire connaître, on les trempe dans des cuvettes spéciales et on les laisse dans l'eau une demi-minute environ, parce qu'il ne serait pas commode ou même pas possible de présenter successivement tous les éléments sous le robinet dont nous avons parlé plus haut. Quelle que soit d'ailleurs la méthode suivie pour mouiller les éléments, et dont le choix n'a pas grande importance, une fois cette opération faite, on les met dans leur vase de verre ou dans leur boîte d'ébonite, et ils y peuvent rester plusieurs mois, toujours prêts à fonctionner ou même fonctionnant continuellement et fournissant un courant d'une étonnante régularité.

Cette régularité constitue un nouvel avantage de la pile Trouvé, sur lequel nous devons insister avant de parler des applications qui en ont été faites. Les liquides des piles ordinaires ont une mobilité qui n'est entravée que fort peu par le vase poreux; aussi se mélangent-ils, comme nous l'avons expliqué plusieurs fois, ce qui a pour conséquence d'amener des actions locales qui troublent le fonctionnement normal de la pile et occasionnent une dépense inutile.

Dans la disposition de M. Trouvé la mobilité du liquide est presque supprimée, par conséquent, le mélange du sulfate de

cuivre et du sulfate de zinc se fait extrêmement peu et les actions dites locales (c'est-à-dire la réduction du sulfate de cuivre à la surface du zinc) sont réduites presque à rien. De là résultent une économie évidente des matières consommées par l'élément et aussi d'autres conséquences intéressantes : les liquides gardant leurs positions respectives presque sans se mêler, la résistance ne varie que fort lentement, et, par suite, l'intensité du courant a une grande constance.

Nous avons souvent fait l'expérience suivante avec une pile Daniell à vase poreux : le circuit étant fermé le soir sur un galvanomètre convenable, on retrouvait le matin, c'est-à-dire douze heures plus tard, la déviation rigoureusement la même ; mais, si l'on ouvrait le circuit seulement une minute et qu'on le refermât, l'on trouvait une déviation notablement différente. Si on fait la même expérience avec la pile Trouvé, on trouve après la rupture momentanée du courant la même intensité qu'avant. Cette différence dans les résultats montre bien, à notre avis, que la résistance est variable par sauts brusques dans l'élément Daniell ordinaire et, au contraire, peu et lentement variable dans la disposition de M. Trouvé.

Nous avons beaucoup insisté sur la constance de la force électromotrice de la pile Daniell en général ; sous la forme que lui a donnée M. Trouvé, il nous paraît qu'elle réunit, à ce mérite capital, celui fort important d'une résistance très peu variable.

Recharge de l'élément. — Quand l'élément a fonctionné plusieurs mois, plus ou moins, suivant le travail qu'on lui a fait faire, le sulfate de cuivre est usé et converti en sulfate de zinc ; il faut, pour lui rendre son énergie première, le recharger ; cette opération se fait de la manière suivante :

Il faut d'abord dissoudre dans de l'eau pure le sulfate de zinc qui a pris, dans la partie inférieure des disques de papier, la place du sulfate de cuivre, et pour cela, il faut tremper les éléments dans des cuvettes *ad hoc* qui ne contiennent d'eau que jusqu'à un niveau voulu et marqué par un repère ; car il ne faut pas dissoudre le sulfate de zinc qui est dans la partie supérieure. Il faut ensuite mettre dans la même cuvette et jusqu'au même niveau une dissolution saturée et chaude de sulfate de cuivre et y plonger les éléments par leur partie infé-

rieure pendant trois à quatre minutes. Ce temps écoulé, le sulfate a pénétré dans le papier depuis la périphérie jusqu'au centre et la pile est rechargée.

Il convient alors de la laisser sécher et, le moment venu de s'en servir, on la mouille comme nous avons dit en commençant.

Pile militaire. — L'une des applications que M. Trouvé a faites de cette pile a été à un télégraphe militaire très portatif et qui donne de très bons résultats. Il y suffit d'une pile de 9 éléments représentée par la figure 28 et partagée en trois

Fig. 29.

boîtes de trois éléments chacune. Ces boîtes sont en ébonite ou caoutchouc durci; le couvercle d'ébonite porte les trois éléments comme dans l'élément unique figure 29 ; les trois boîtes sont superposées dans un ordre voulu, déterminé par un numérotage, et enfermées dans une boîte de chêne. Cette boîte extérieure se porte en bandoulière avec une courroie comme celle représentée dans la figure, ou sur un crochet porté à dos avec le câble destiné à relier les deux stations télégraphiques.

Ces éléments militaires ont un diamètre de 65 millimètres et une épaisseur de 30 millimètres.

Pile médicale. — Pour l'application thérapeutique du cou-

rant continu, M. Trouvé a disposé une pile composée de très petits éléments; leur diamètre est environ celui d'un sou français, leur épaisseur est de 3 centimètres, c'est-à-dire relativement fort grande. Il en résulte que leur résistance est considérable. Ces éléments sont réunis par 40, 60 ou 80 à la fois sur une seule plaque d'ébonite qui se place au-dessus d'une boîte de bois bien étanche. Cette boîte se ferme par un couvercle creux, dans lequel se logent les attaches des éléments qui permettent de faire usage de tout ou de partie de la pile.

Ces éléments ont une longue durée, parce qu'ils contiennent une quantité assez grande de sulfate de cuivre, vu leur grande épaisseur et la nature du travail qu'ils accomplissent dans des circuits d'une très grande résistance.

Ils présentent pour l'usage médical un avantage important par leur grande résistance intérieure; la quantité d'électricité qui circule est, par suite, fort petite, et la décomposition électro-chimique des tissus aux points de contact des conducteurs avec le corps du patient est insensible.

Résistance des éléments Trouvé. — Le plus grand modèle qui se soit encore fait a 9 cent. de diamètre, et 55 millimètres d'épaisseur totale. Il va sans dire que, à épaisseur égale, la résistance de cet élément est inversement proportionnelle à la section des disques électrodes. La forme régulière de ces éléments se prête beaucoup mieux que celle des piles ordinaires à liquides à des calculs exacts.

En modifiant le diamètre des disques et l'épaisseur du papier qui les sépare, on dispose à son gré de la résistance des éléments, et on peut la calculer assez exactement à l'avance.

CHAPITRE II

PILE DANIELL SANS VASE POREUX

Pile Callaud. — Montage et entretien. — Actions locales et travail perdu. — Résistance de l'élément. — Emploi de la pile sans vase poreux. — Pile Trouvé-Callaud. — Pile Meidinger. — Pile Meidinger à bocal renversé. — Imitations de la pile Meidinger. — Piles de Kruger, — de Sir William Thomson. — Force électromotrice de la pile Daniell sans vase poreux.

Plusieurs personnes ont eu à peu près en même temps l'idée de supprimer le vase poreux et de séparer les liquides par leur différence de densité : nous citerons notamment M. Callaud, en France, M. Meidinger, en Allemagne. Il paraît que M. Varley (Cromwell) a pris un brevet en 1855, assez longtemps avant ses compétiteurs.

Pile Callaud

Cet appareil a beaucoup été amélioré depuis sa première apparition; il a été amené à sa simplicité actuelle par M. Bernier, qui l'a fait adopter par le Chemin de fer d'Orléans. L'Administration des télégraphes de l'État l'a adopté également; mais elle l'emploie avec des dimensions plus grandes.

La figure 30 représente exactement le modèle de M. Bernier. Dans un vase de verre de 15 cent. de haut et de 11 de diamètre, est placé à la partie supérieure un cylindre de zinc de 45 millim. de haut et de 90 de diamètre; il est supporté par trois crochets de cuivre rivés qui appuient sur le bord du verre (1). L'électrode de cuivre est formée d'une bande mince de 24 millim. de

(1) Il conviendrait, à notre avis, de remplacer les crochets de cuivre par des crochets de zinc ou de fer galvanisé.

haut et prenant la forme d'un cylindre de 40 millim. de diamètre; elle est placée au fond et au centre du vase; une tige de cuivre, rivée à ce ruban de même métal, s'élève verticalement jusqu'au-dessus du bord du verre; elle est recourbée deux fois et soudée au zinc de l'élément suivant. Cette tige est chaussée, dans sa partie verticale, qui traverse le liquide, d'un

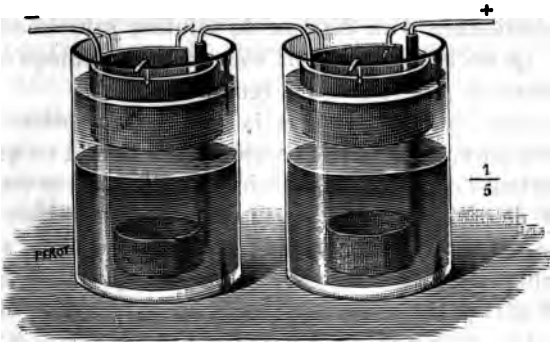

Fig. 30.

tuyau de gutta-percha; sans cette précaution, la tige de cuivre se couperait souvent à la ligne de séparation des deux liquides (1).

La solution de sulfate de cuivre est au fond et y reste, parce qu'elle est plus dense que celle de sulfate de zinc qui est au-dessus.

Le grand modèle, employé par l'Administration des télégraphes, présente les dimensions suivantes :

	Hauteur.
Vase de verre	20 cent.
Zinc.	7 —
Cuivre.	3 —

On a récemment doublé la surface des électrodes : la bande de zinc a une longueur de 47 millim. enroulée en spirale; le cuivre a la même disposition. Cette modification a été indiquée

(1) C'est là un fait d'expérience sur lequel, par conséquent, il ne peut y avoir de doute. Il s'explique par une action locale, par un couple qui se forme entre les deux liquides et la tige de cuivre. On verra, en effet, dans la suite de cet ouvrage (*Piles à électrodes identiques*, 3e partie), qu'un courant peut prendre naissance dans ces conditions.

par M. Baron pour diminuer la résistance intérieure, et il est certain qu'elle atteint le but.

Montage et entretien. — Voici comment M. Bernier recommande de procéder :

Les zincs étant mis en place, on verse de l'eau jusqu'à ce que son niveau arrive à un centimètre au-dessous du bord supérieur du zinc. Au lieu d'eau pure, il vaut mieux faire usage d'eau additionnée d'un dixième de solution saturée de sulfate de zinc, qu'on a généralement sous la main, puisqu'on vient de démonter la pile et qu'on la remonte.

En général, quand on verse la solution de sulfate de zinc dans l'eau pure, on la voit se troubler. Cela tient à ce que l'eau pure, surtout l'eau de puits, contient en dissolution une petite quantité de carbonate de chaux; l'addition du sulfate de zinc entraîne une action réciproque : du carbonate de zinc se forme et du sulfate de chaux se précipite; mais ce précipité, étant en quantité fort petite, reste longtemps en suspension, et donne au liquide entier pendant les premiers moments, une teinte opaline. A la longue le sulfate de chaux tombe au fond du vase; il ne trouble d'ailleurs pas d'une manière sensible l'action de la pile.

L'addition du sulfate de cuivre se fait au moyen d'un siphon, formé d'un tube de caoutchouc terminé par deux appendices d'ébonite. On amène avec ce siphon la dissolution préparée à l'avance, au fond du verre, et on y en ajoute, jusqu'à ce que le niveau de l'eau soit remonté à un demi-centimètre au-dessous du bord du zinc. Le sulfate de cuivre, ainsi ajouté, ne se maintient pas concentré au fond du vase; il se mêle à la partie inférieure du liquide, et, par suite, c'est dans une solution étendue et non saturée que baigne l'électrode de cuivre.

Nous l'avons déjà dit à propos de la pile à vase poreux, la saturation du liquide ne présente aucun avantage, et rend les actions locales plus actives.

La quantité de sulfate mise comme nous venons de le dire est suffisante pour un mois; on reconnaît, d'ailleurs, que la dissolution est trop affaiblie à la décoloration de la tranche inférieure du liquide.

Quand on rajoute du sulfate de cuivre dissous, il convient d'enlever au préalable un demi-centimètre d'eau à la partie

supérieure, à moins que l'évaporation n'ait fait baisser le niveau; si même le niveau a beaucoup baissé, il sera bon de rajouter de l'eau *pure* pour diminuer la concentration du sulfate de zinc.

On recommande de démonter la pile tous les trois mois (1); mais, si elle est convenablement entretenue de mois en mois, on peut la laisser un an sans la nettoyer à fond.

Quand le renouvellement est nécessaire, il convient de gratter à vif les zincs pour les débarrasser des dépôts qui se forment à leur surface; il faut laver les verres et renouveler les liquides comme nous l'avons dit en commençant.

Nous ajouterons que 26 piles de 18 éléments chacune, réparties dans autant de stations, et entretenues par des personnes différentes, ont entraîné une dépense de 72 centimes par an et par élément. Ce résultat, constaté sur une période de trois ans, a la valeur d'un renseignement pratique.

Les *Annales télégraphiques* donnent des renseignements intéressants sur l'entretien des éléments Callaud, tel qu'il est pratiqué au poste central de l'Administration française, rue de Grenelle. Les solutions sont préparées à l'avance dans de grandes cuves spéciales; le sulfate de cuivre est employé à 23° de l'aréomètre de Baumé; le sulfate de zinc à 8° seulement. Au bout de quelques mois, cette dernière solution s'est enrichie jusqu'à 25 ou 30°; mais il vaut mieux la ramener à 20° pour éviter les sels grimpants qui se produisent très activement avec une solution trop chargée (2).

Il paraît certain, comme le dit M. Caël, que le grand modèle est d'un entretien plus facile que le petit, qui n'a d'autre avantage que son prix moins élevé.

Actions locales et travail perdu. — La pile Daniell, sans vase poreux, n'est pas affranchie du défaut capital que nous avons signalé, qui consiste dans des actions chimiques locales qui se produisent sans concourir à la production de l'électricité, ou même sans que le circuit de la pile soit fermé.

Les deux liquides superposés se diffuseraient avec une extrême lenteur, sans des causes que nous allons examiner. Quand on regarde avec soin un élément sans vase poreux, on voit qu'il y

(1) Instruction pour les agents. Chemin de fer d'Orléans, juillet 1871.
(2) Voir Houzeau, *Annales télégraphiques*, novembre-décembre, 1878.

a une formation de bulles de gaz au contact du zinc et même à la surface de l'électrode cuivre, que ces bulles de gaz se dégagent de temps à autre et produisent un mouvement dans le liquide. On voit même qu'un double courant se produit, d'ascension d'un côté et de descente de l'autre, qui amène un mélange fort lent des liquides. Nous reviendrons sur ces bulles de gaz et les causes qui les produisent; il nous suffit, pour le moment, de constater le mouvement qu'elles produisent dans le liquide. De ce mouvement résulte qu'une petite quantité de sulfate de cuivre monte à la partie supérieure; ce sel se décompose à la surface du zinc, du cuivre se dépose et une quantité équivalente de zinc se dissout. Le cuivre s'attache plutôt à la partie inférieure du zinc et se dispose souvent en grappes ou stalactites qui pendent au-dessous du zinc; plus ces grappes sont longues et descendent bas et plus leur croissance devient rapide : si elles atteignent le niveau du sulfate placé au fond du vase, l'épuisement marche très rapidement. Il y a donc intérêt à détacher ces grappes autant que possible quand on visite les éléments, en frappant de petits coups secs sur les zincs; il est utile aussi de placer le zinc dans une position bien horizontale, car, s'il était penché, les grappes se formeraient rapidement du côté le plus bas.

Il ne faut pas s'exagérer l'importance de ces actions locales; il faut même constater que la dépense en pure perte est beaucoup moindre avec la disposition sans vase poreux qu'avec l'autre; en effet, la diffusion des deux liquides est moindre quand ils sont séparés par leur différence de densité, que quand ils le sont par une cloison poreuse verticale.

Résistance de l'élément Callaud. — L'Administration des lignes télégraphiques employait deux modèles, dont l'un beaucoup plus grand que l'autre; mais l'écartement des électrodes compense la différence de dimensions et les deux modèles ont sensiblement la même résistance.

M. Gaugain (1) qui a fait cette observation indique que la résistance varie depuis 37 unités au début, quand l'eau contient très peu de sulfate de zinc, jusqu'à 5 1/2 unités après vingt-trois jours de fonction, c'est-à-dire quand il s'est formé du sulfate de zinc en quantité notable.

(1) Examen comparatif des piles usitées dans la télégraphie. *Annales télégraphiques*, 1875 et 1876.

On voit que la résistance a été en décroissant dans ces expériences; le fait a été observé également par M. Cailleret (1) qui donne les chiffres suivants :

26	janvier	1876	résistance =	32,5	unités Siemens.
29	—	—	—	25	—
4	février	—	—	17,5	—
12	—	—	—	11,5	—
16	—	—	—	10,5	—
25	—	—	—	9,25	—

la pile nettoyée et rechargée de sulfate,

31	mai	1876	résistance =	5	unités Siemens.
6	juin	—	—	4,6	—
22	—	—	—	4,5	—
2	juillet	—	—	4,5	—

Ces chiffres viennent à l'appui de ce que nous avons dit précédemment de la pile Daniell à vase poreux; la résistance des éléments est très variable, et on ne peut, même pour des piles d'une dimension bien déterminée, donner de chiffres exacts; on ne peut qu'assigner des limites très éloignées entre lesquelles la résistance varie et indiquer une valeur moyenne grossièrement appréciée. Quoi qu'il en soit, l'élément Callaud en pleine fonction doit être considéré comme faiblement résistant et propre aussi bien aux circuits locaux qu'aux circuits longs et résistants.

Emploi de la pile Callaud. — La pile sans vase poreux est très employée par l'Administration française des télégraphes. Au poste central de Paris (rue de Grenelle-Saint-Germain, 103), tout le service est fait par 5,800 éléments Callaud grand modèle. Cette administration considère le petit modèle comme difficile à entretenir (2).

La Compagnie du chemin de fer d'Orléans emploie, au contraire, le petit modèle et motive sa préférence sur le moindre prix et le moindre volume.

(1) Cailleret, *Annales télégraphiques*. (Juillet-août 1877.)

(2) *Annales télégraphiques*. Nov.-déc., 1878. La pile du poste central a été montée *en échelle* sur la proposition de M. Héquet. Ce mode d'emploi est celui qu'on appelle, en anglais, *universal system*. Il fait réaliser une économie considérable dans les postes importants.

La même pile a été essayée en Angleterre; mais on a renoncé à son emploi, comme nous l'apprend M. Sivewright (*Journal of the Society of Telegraph Engineers*, vol. IV, n° XI). On lui reproche qu'un repos complet lui est nécessaire. Cet inconvénient ne doit pas être exagéré; au Chemin de fer d'Orléans on place les piles dans des boîtes à roulettes qui sont sous la table en temps ordinaire et qu'on tire au milieu de la pièce chaque fois qu'on veut examiner ou recharger les éléments; ce mouvement n'a aucune influence sensible sur le fonctionnement de la pile.

Elle a été adoptée avec une légère modification par l'Administration italienne, comme en témoigne une lettre de M. d'Amico, directeur général, en date du 16 avril 1875 (*Journal of the Society of Telegraph Engineers*, vol. IV, page 227). La modification consiste en ceci : le vase de verre, au lieu d'être tout droit comme les verres ordinaires, est étranglé à la moitié de sa hauteur, ce qui le divise en deux parties; le zinc est posé sur le bord de l'étranglement, sans qu'on ait besoin des agrafes de cuivre que nous employons en France. Le grand diamètre du vase est de 10 centimètres; le diamètre à l'étranglement est de 5 centimètres seulement. Il nous paraît résulter de là une augmentation de la résistance intérieure de la pile, sans aucun avantage pour balancer cet inconvénient. La pile italienne a des dimensions un peu moindres que le grand modèle français et, telle qu'elle est, elle donne depuis plusieurs années grande satisfaction « aussi bien par sa constance que par l'économie « et la facilité de son entretien. »

En outre, la pile Callaud est employée sur une grande échelle aux États-Unis à peu près sous la forme en usage en France. M. Jones, de la Western Union Telegraph Company, écrit le 1er juillet 1874 à un journal spécial américain : « La dépense « mensuelle d'entretien de 600 éléments Callaud, composant « 3 piles destinées à desservir 10 circuits, est d'environ 30 dol- « lars » (150 francs, soit 25 centimes par élément et par mois, ou 3 francs par an).

Indépendamment de la pile Callaud, on emploie aux États-Unis une modification à laquelle M. Lockwood a donné son nom; elle présente cette particularité que l'électrode cuivre est composée de deux spirales plates réunies par un fil vertical central; l'une des spirales est placée au fond du vase, l'autre au-dessus du sulfate de cuivre. Cette disposition a certainement

pour avantage unique de diminuer la résistance de la pile. On pourra consulter utilement sur ce sujet l'intéressant mémoire de M. Sivewright (*Journal of the Society of Telegraph Engineers*, vol. IV, page 141 et suiv.). M. Lockwood emploie du sulfate de cuivre en cristaux, au lieu de dissolution non saturée. Nous croyons qu'il augmente ainsi très inutilement la dépense de la pile et les actions locales; nous avons donné les raisons de cette opinion et nous n'y revenons pas.

Pile Trouvé-Callaud

M. Trouvé a disposé une pile Daniell sans vase poreux, qui présente l'avantage d'un bon marché vraiment extraordinaire.

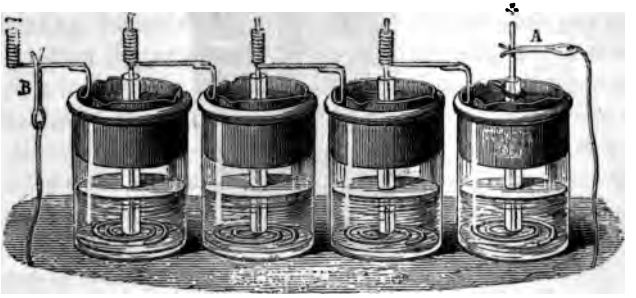

Fig. 31.

Cette pile a été réalisée surtout en vue de l'application thérapeutique du courant continu qui se pratique aujourd'hui dans beaucoup d'hôpitaux et chez beaucoup de médecins. Mais elle pourrait être employée à d'autres usages. Le vase de verre n'a que 12 centimètres de haut et 7 de diamètre. Le zinc est retenu sur le bord du verre par trois saillies ou plis faits avec une pince. Le cuivre est formé par une spirale de fil de cuivre plate qui se relève verticalement au milieu du vase; cette partie verticale est protégée par un petit tube de verre. La liaison des éléments a lieu au moyen d'un petit boudin qui termine le fil de cuivre soudé au zinc, et dans lequel s'engage le fil de cuivre qui constitue le rhéophore de l'élément suivant.

Cette pile, représentée par la figure 31, ne diffère pas notablement de celle du Chemin de fer d'Orléans; mais elle est

très réussie dans sa simplicité, et, grâce à ses dimensions, elle peut être fournie au prix étonnant de 60 centimes l'élément.

Pile Meidinger

Cette pile est une des plus employées en Allemagne. On l'a essayée en France et même à notre connaissance en Espagne; elle y a donné de bons résultats et l'emploi en a été discontinué sans aucun motif bien valable.

Son prix d'achat est supérieur à celui des piles Daniell ordi-

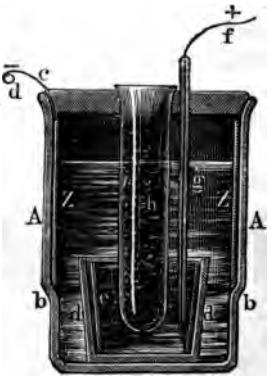

Fig. 32.

naire et Callaud; sa résistance intérieure est plus grande aussi et l'espace qu'elle occupe est plus considérable.

La pile Meidinger (fig. 32) se compose d'un grand verre, au fond duquel est placé, bien au milieu, un gobelet. Dans ce dernier est le pôle cuivre formé d'une lame de cuivre enroulée en cylindre et aussi mince qu'on veut; un gros fil de cuivre y est attaché, qui monte verticalement et qui est protégé par une gaine de gutta-percha; c'est le rhéophore positif de l'élément. Le cylindre de zinc est soutenu à la partie supérieure du grand vase extérieur comme le montre la figure; il descend un peu au-dessous du niveau du bord supérieur du cuivre. Les deux vases sont remplis de liquide. Un tube de verre percé de trous à sa base est placé au centre de l'élément et sa partie inférieure est dans le gobelet du milieu; on emplit ce tube central de cristaux de sulfate de cuivre. Le sulfate de

zinc qui se forme, étant plus léger, reste au-dessus. Au début, pour augmenter la conductibilité, on met dans l'eau du sulfate de magnésie dont la solution est assez conductrice et moins dense que celle du sulfate de cuivre.

Les avantages que présente cette pile sont les suivants :

1° Elle contient un grand volume d'eau pour dissoudre le sulfate de zinc qui se forme, et c'est là une condition essentielle pour que la pile dure longtemps sans exiger de soins. Nous verrons, en effet, plus loin, que, quand la solution de sulfate de zinc approche de la saturation, elle devient plus dense que celle de cuivre et que, par suite, l'ordre des superpositions peut finir par être troublé ;

2° Les dépôts de cuivre qui se forment à la surface du zinc et peuvent être suspendus en grappes à son bord inférieur tombent en dehors du petit verre central et ne sont pas mêlés à la solution de sulfate de cuivre, ce qui contribue à tenir la pile en bon état de propreté. On a vu d'ailleurs (à propos de la pile Callaud), que, quand ces grappes arrivent à toucher la solution de sel de cuivre, l'action dite locale se précipite et prend une intensité fort dommageable ; cet inconvénient est évité ici ;

3° Le couvercle qui ferme l'élément et qui est nécessaire pour soutenir le tube (réservoir de sulfate de cuivre) empêche presque complètement l'évaporation ;

4° La première inspection fait connaître si la pile est épuisée de sulfate de cuivre, et la force électromotrice se conserve jusqu'à la disparition du dernier cristal, tandis que la résistance va plutôt en diminuant.

En dernier lieu, M. Meidinger a remplacé dans sa pile le cuivre par du plomb ; cela ne change rien à la nature de l'action chimique, car l'électrode proprement dite est bientôt recouverte de cuivre galvanoplastique. Le fil de cuivre qui sert de rhéophore est également remplacé par une bande de plomb qui n'a même pas besoin d'être protégée par une couverture de gutta-percha, car le plomb n'est pas attaqué par les liquides de la pile.

La substitution du plomb au cuivre fait réaliser une petite économie ; de plus, elle permet de détacher le cuivre qui se dépose, de telle sorte que la même lame de plomb peut servir indéfiniment.

Pile Meidinger à ballon

Après cinq années de pratique, M. Meidinger a modifié sa pile et l'a rapprochée de la forme que nous avons fait connaître sous le nom de pile Daniell à ballon. L'Administration badoise employait cet élément modifié depuis 1861, quand l'Administration prussienne l'adopta en 1869 sur le rapport d'une commission spéciale nommée pour étudier cette question (1).

Le rapporteur, Dr Dehms, l'a recommandé du moins pour

Fig. 33.

les petites stations, et cela, pour plusieurs raisons dont nous mentionnerons les principales :

1° Les petites stations (dans l'Allemagne du Nord) fonctionnent à courant continu ou, pour employer l'expression allemande, à courant au repos; la consommation des piles y est donc considérable, et, si l'on veut épargner aux employés l'obligation de renouveler fréquemment les éléments, on doit adopter une pile contenant une grande quantité de matière. Le ballon ou réservoir de l'élément préconisé par M. Dehms contient 1 kilogramme de sel de cuivre;

2° La disparition de la charge de sulfate de cuivre est ici plus

(1) Compte rendu des expériences faites par les ordres de l'Administration de l'Allemagne du Nord sur les piles télégraphiques. *Journal télégraphique international* (Berne), vol. 1er, p. 75. Dr Dehms, rapporteur.

évidente que dans le modèle sans réservoir et ne peut échapper à l'examen le plus rapide;

3° Dans les petites stations on a rarement à faire fonctionner la pile simultanément sur plusieurs lignes, et, dès lors, sa résistance assez considérable (10 unités Siemens en moyenne pour l'élément recommandé) présente peu d'inconvénients.

La figure 33 représente une forme employée en Autriche au service des signaux de chemins de fer et, sans doute, aussi à d'autres services télégraphiques.

Sous ses deux formes, la pile Meidinger est très employée en Russie, presque à l'exclusion de toute autre dans le service télégraphique de l'État et des chemins de fer. On admet que la durée réglementaire des éléments est d'un an; dans certains cas, on passe jusqu'à quatorze mois sans avoir à y toucher; mais, dans les stations où le service est très actif, il faut tous les quatre mois ou tous les six mois renouveler le sulfate de cuivre. La pile fig. 33 est en usage en France sur le Chemin de fer de Lyon pour le service des sonneries de passage à niveau, qui est organisé à courant continu.

Nous nous sommes déjà expliqué sur l'inconvénient qu'il y a à maintenir le sulfate de cuivre à saturation; nous trouvons une confirmation de notre opinion dans le fait suivant. L'Administration de Berlin prescrit de ne recharger les éléments qu'après la disparition du dernier cristal de la charge précédente et de ne pas mettre de trop grandes quantités de sulfate de cuivre. Une commission nommée par cette administration a observé également que le coefficient économique diminue quand on charge trop ou trop souvent les éléments.

D'après nous, il aurait fallu conclure à la suppression complète des cristaux; la commission a conclu tout à fait à l'opposé : elle a préféré, paraît-il, sacrifier l'économie du matériel et imposer des soins moins constants au personnel des stations.

Nous devons, cependant, ajouter que l'élément Meidinger sous cette forme perfectionnée paraît être l'une des meilleures piles Daniell en usage, et l'une de celles qui donnent le moins de consommation inutile de sulfate de cuivre.

Le rapport du Dr Dehms indique pour l'élément Meidinger des résistances variant de 4 à 9 unités Siemens, suivant les modèles.

Imitations de la pile Meidinger

La pile de M. Davis (de Baltimore), qui est une de celles en usage aux États-Unis, ne diffère en rien que nous puissions apercevoir de la pile Meidinger; elle a, cependant, été brevetée en Amérique, à une époque postérieure à l'expiration des brevets de M. Meidinger.

Pile de Kruger

Nous trouvons dans la 5me édition du livre de M. Schellen (1) la description d'une pile qu'il indique comme ayant des avantages sur les autres piles sans vases poreux. Le zinc est disposé comme dans la pile Callaud; mais le cuivre est disposé en un cylindre creux placé verticalement au centre du vase et ayant la même hauteur que lui. Ce cylindre est formé par l'enroulement d'une feuille mince de cuivre; on lui fait un pied en le coupant longitudinalement à la partie inférieure sur six lignes, et en écartant les trois pattes ainsi réalisées qui maintiennent le cuivre au milieu du zinc et du verre. D'ailleurs, des chevilles de bois enfoncées dans le zinc en trois points servent également à maintenir l'écartement régulier des deux électrodes.

Si l'on veut ajouter du sulfate de cuivre en cristaux, on les met dans le cylindre de cuivre, et la solution qui se fait reste au fond du vase.

Cette disposition coûte moins que celle de Meidinger; elle donne aussi une pile beaucoup moins résistante. A cet égard elle est préférable à celle de Callaud, mais elle coûte davantage.

Nous savons de bonne source que cette pile présente un grave inconvénient; le cuivre se ronge vers le niveau de séparation des deux liquides et s'effondre au bout d'un certain temps. On se rappelle que nous avons déjà parlé, à propos de la pile Callaud, de la nécessité de recouvrir de gutta-percha le fil de cuivre qui traverse les liquides et qui sert de rhéophore.

Cet inconvénient pourrait être écarté par la substitution du plomb au cuivre, que pratique M. Meidinger.

(1) *Der Elektromagnetische Telegraph*, Dr Schellen.

Nous avons exprimé l'opinion, dans la première édition de cet ouvrage, que la portion du cuivre qui ne plonge pas dans la solution de sulfate de cuivre servait à augmenter la conductibilité intérieure de l'élément, quoiqu'elle ne prît pas part à l'action chimique régulière productrice du courant. Depuis cette époque M. G. d'Infreville nous a envoyé de New-York le résultat très intéressant de ses expériences sur ce sujet. Il a trouvé que cette disposition de la pile entraîne une diminution de la force électromotrice. Cela ne surprendra pas les physiciens; ils comprendront que, dans la pile Kruger ou toute autre analogue, le circuit se ferme par le sulfate de zinc à la partie supérieure; une dérivation constante se produit dans cette région et, par conséquent, la différence de potentiel est diminuée entre les deux électrodes.

Pile de Sir William Thomson

Nous avons dit que dans la pile de Thomson la cloison poreuse de papier parchemin ou de papier Manilla n'est pas indispensable. Quand on la supprime, la pile devient une pile à *gravité*, c'est-à-dire une pile dont les deux liquides sont séparés par leur différence de densité.

Il est particulièrement important dans ce cas de maintenir la densité de la solution de sulfate de zinc à 1,10 ou environ, pour éviter le mélange trop rapide avec la solution de sulfate de cuivre qui à saturation est égale à 1,18.

Thomson a d'ailleurs combiné sa pile d'une manière inverse en se basant sur ce que le sulfate de zinc saturé a une densité 1,44, tandis que la dissolution de sulfate de cuivre a au maximum de saturation une densité maximum de 1,18; le sel de zinc est au-dessous et le sel de cuivre au-dessus, au contraire de ce qui se passe dans toutes les piles précédentes. Nous n'avons pas pu nous procurer les notes qu'a publiées sans doute l'éminent auteur sur ce sujet; nous ne savons donc pas quels motifs l'avaient conduit à préférer cette disposition renversée. Nous savons seulement (1) qu'elle n'est pas commode pour la pratique, et qu'elle présente le défaut suivant : du cuivre réduit tombe sur le zinc et finit par le couvrir entièrement. Il

(1 Voir Preece and Sivewright. — *Telegraphy*, 1876.

est fort possible d'ailleurs que cette combinaison inverse ait des avantages notables pour certains cas spéciaux.

Le principe de cette pile renversée mérite de fixer l'attention. On voit que si, dans les piles ordinaires sans vase poreux, on laisse la solution de sulfate de zinc arriver à saturation ou s'en approcher, les deux liquides cessent d'être séparés par leur différence de densité dans le sens voulu et se mélangent ; d'où il résulte que la pile fonctionne mal et fait un travail perdu considérable.

Nous voyons encore une fois ici l'avantage d'un volume notable d'eau pour dissoudre le sulfate de zinc.

Force électromotrice de la pile Daniell sans vase poreux

Il semble *à priori* que la force électromotrice de la pile Daniell doive être exactement la même, avec ou sans vase poreux ; on peut voir cependant que tous les expérimentateurs qui ont pris des mesures donnent des chiffres un peu supérieurs pour la pile sans vase poreux (1). On pourrait croire que ces différences tiennent à des erreurs d'observation ; mais nous nous sommes assuré, par une comparaison directe faite par opposition, que la force électromotrice, des éléments sans vase poreux est la même pour des modèles très différents l'un de l'autre, et qu'elle est plus grande que celle d'un élément à vase poreux.

Il y a là une singularité qu'il paraît difficile d'expliquer sans admettre une faible polarisation sur les faces du vase poreux.

Il faut sans doute la rapprocher de cet autre fait que nous avons bien constaté : la force électromotrice d'un élément Daniell à vase poreux est très inférieure à sa valeur normale au moment où l'on vient de monter l'élément et où l'imbibition du vase poreux n'est pas encore complète ; la différence peut être du tiers de la valeur normale.

(1) Gaugain, *Annales télégraphiques*.

CHAPITRE III

OBSERVATIONS GÉNÉRALES SUR LES PILES DANIELL

Amalgamation du zinc de la pile Daniell. — Galvanoplastie. — Anomalies dans l'action chimique dans les piles Daniell.

Amalgamation du zinc de la pile Daniell

Nous avons, dès le commencement de cet ouvrage, montré les avantages du zinc amalgamé sur le zinc du commerce quand on le plonge dans l'acide sulfurique étendu.

Quand donc on monte la pile Daniell avec de l'acide sulfurique étendu, il y a intérêt à amalgamer le zinc ; mais le plus souvent aujourd'hui on supprime l'acide, comme nous l'avons dit, et on le remplace par du sulfate de zinc.

On croit généralement que, même dans ce cas, il y aurait avantage à amalgamer le zinc ; nous nous sommes rendu compte que, tout au contraire, l'addition du mercure est plutôt nuisible qu'utile.

Nous avons monté plusieurs éléments en tension et nous les avons fait passer par les mêmes alternatives de repos et d'action ; l'un d'eux avait un zinc amalgamé. On a constaté, au bout de quinze jours, que l'action locale avait été plus grande sur le zinc amalgamé que sur les autres, c'est-à-dire que le dépôt sur la surface du zinc et au fond du vase était plus abondant dans l'élément amalgamé.

Pour contrôler ce résultat, nous avons fait l'expérience suivante, imitée de celle de De La Rive. Nous avons mis une plaque de zinc bien amalgamé dans une solution de sulfate de cuivre, l'attaque a été immédiate et très rapide ; en vingt minutes tout le sulfate de cuivre était décomposé.

Ces expériences n'ont d'ailleurs d'autre intérêt que de justi-

fier les habitudes contractées partout où l'on emploie la pile Daniell sans acide sulfurique libre, c'est-à-dire dans la télégraphie électrique et les applications analogues.

Les expériences de M. Jules Regnauld (1) donnent les chiffres suivants pour les forces électromotrices des piles en question :

Zinc pur. Sulfate de zinc. Sulfate de cuivre. Cuivre. . . 170
Zinc amalgamé. Acide sulfurique monohydraté 1 volume.
Eau, 10 vol. Sulfate de cuivre. Cuivre. 179

Il est donc clair que l'emploi du zinc amalgamé dans l'eau acidulée entraîne une légère augmentation de la force électromotrice ; mais cette supériorité de moins de 2 1/2 pour 100, a bien peu d'intérêt pour la pratique.

Galvanoplastie

L'étude de l'élément Daniell a conduit à la création d'une industrie aujourd'hui fort importante, celle de la galvanoplastie. Elle a pour objet de reproduire en cuivre des pièces artistiques ou mécaniques, médailles, clichés typographiques, bas-reliefs, statuettes, etc., etc.

Jacobi, en Russie, et Spencer, en Angleterre, ayant remarqué que le cuivre déposé sur l'électrode cuivre est tellement fin qu'il reproduit les plus légères inégalités de la surface de cette électrode, songèrent à utiliser ce mode de moulage, et montrèrent son utilité pratique.

L'extrême facilité du procédé le rendit accessible à quantité de personnes, et l'emploi s'en est étendu et varié à l'infini.

Nous ne songeons pas à entrer dans le détail de ces procédés, nous voulons dire seulement que la méthode la plus simple pour déposer du cuivre galvanoplastique, consiste à monter un grand élément Daniell à vase poreux. Dans la cellule intérieure est le zinc amalgamé plongeant dans une eau fortement acidulée. Dans la cellule extérieure, beaucoup plus grande, est une solution saturée de sulfate de cuivre, et des électrodes formées par des pièces de gutta-percha moulées sur le modèle (médaille ou gravure sur bois). La portion de surface de ces

(1) Les chiffres de M. Regnauld ne se rapportent pas à l'unité anglaise ou de la British Association ; on ferait la conversion facilement : on la trouvera faite dans les tableaux à la fin de l'ouvrage.

ıoules de gutta-percha, qui est à recouvrir de cuivre, est rendue conductrice par de la plombagine en poudre impalpable tendue au moyen de brosses. Un conducteur extérieur réunit e zinc à l'électrode négative; le dépôt commence aussitôt et se fait d'abord très lentement sur la plombagine, puis un peu plus vite sur la couche de cuivre déposée la première.

Toutes les figures qui illustrent le présent ouvrage ont été gravées sur bois, puis moulées en gutta-percha, et enfin reproduites en cuivre, comme nous venons de l'expliquer; c'est avec ces *clichés galvanoplastiques* que l'impression a été faite, et c'est la méthode universellement suivie.

On voit que la pile qui produit ce dépôt industriel est une pile d'un seul élément, et que c'est dans l'élément lui-même que le dépôt se fait.

Il est impossible d'imaginer un procédé plus simple; mais il n'est pas aussi économique qu'on le croirait à première vue, puisque, pour extraire du sulfate un poids donné de cuivre, et le déposer sur le moule, il faut consommer en outre des poids équivalents de zinc et d'acide sulfurique, sans compter le mercure nécessairement perdu dans les manipulations.

Anomalies dans l'action chimique dans les piles Daniell

Nous avons dit en commençant que l'action chimique dans la pile Daniell se bornait à la dissolution du zinc, à la substitution du zinc au cuivre dans le sulfate et au dépôt du cuivre sur l'électrode conductrice. C'est bien là en effet l'action théorique et l'action principale qui a lieu dans la pile; mais elle n'est pas la seule; nous avons montré, dans ce qui précède, qu'il y a des actions locales dans le voisinage du zinc et dépôt de cuivre sur le zinc.

Mais ce n'est pas encore tout; si l'on examine de très près une pile Daniell (et la pile Callaud se prête très bien à cet examen, parce qu'on voit tout au travers), on observe une formation continuelle de bulles de gaz à la surface du zinc et même sur l'électrode cuivre.

En ce qui concerne le zinc, voici l'explication bien simple du dégagement de l'hydrogène :

Le zinc se trouve plongé dans du sulfate de zinc. Le zinc

n'étant pas pur, il se constitue à sa surface des couples voltaïques par suite desquels l'eau est décomposée et de l'hydrogène dégagé. Il est probable qu'il se produit un sulfate bibasique de zinc, mais aucune analyse n'a été faite qui permette de l'affirmer.

Pour l'électrode cuivre, l'explication est analogue : les différentes parties de cette électrode plongent dans des parties du liquide inégalement saturées de sulfate de cuivre, ou même, dans des parties qui contiennent du sulfate de zinc : il se constitue un couple entre les deux liquides et l'électrode unique. Nous reviendrons, à la fin de cet ouvrage, sur les piles à électrodes identiques et nous lèverons les doutes qui peuvent rester ici dans l'esprit du lecteur.

Le dégagement de l'hydrogène est beaucoup moindre sur le cuivre que sur le zinc, sans doute parce que les couples locaux qui s'y produisent ont beaucoup moins de force électromotrice.

Quoi qu'il en soit de ces explications, le fait du dégagement de l'hydrogène dans les piles Daniell n'est pas douteux ; on voit de grosses bulles gazeuses attachées à la surface du zinc et, dans un calme parfait, la nuit par exemple, on les entend de temps à autre se dégager et crépiter à la surface.

Les actions anormales dont nous venons de parler ne sont pas les seules qui prennent naissance dans la pile Daniell ; mais ce sont les plus importantes.

CHAPITRE IV

PILES DÉRIVÉES DE LA PILE DANIELL

Introduction. — Pile à sulfate de mercure. — Affaiblissement de la pile à mercure. — Pile à sulfate de mercure sans vase poreux. — Pile à renversement de M. Trouvé. — Pile de Gaiffe. — Pile à sulfate de plomb. — Affaiblissement de la pile à sulfate de plomb. — Piles à sels diver (du type Daniell).

En remplaçant dans la pile Daniell le cuivre par un autre métal et le sulfate de cuivre par le sulfate de ce métal, on peut composer des piles présentant des qualités analogues à celle qui leur sert de type. Plusieurs d'entre elles présentent un grand intérêt, même pratique.

Nous mentionnerons d'abord rapidement deux de ces piles qui n'ont été employées qu'à des études de laboratoire et qui ne peuvent pas servir dans les usages industriels.

La pile au cadmium est dans ce cas : zinc, sulfate de zinc, sulfate de cadmium, cadmium. Sa force électromotrice est de 0,31, c'est-à-dire qu'elle est égale à 31 centièmes de l'unité, ou, parlant en chiffres ronds, un tiers de la pile Daniell; tel est du moins le chiffre calculé d'après les mesures de M. Jules Regnauld.

La pile à l'aluminium est encore plus faible : zinc, sulfate de zinc, sulfate d'alumine, aluminium. Sa force électromotrice est 0,2, soit un cinquième de celle de Daniell.

Les tableaux placés à la fin de cet ouvrage feront connaître d'autres combinaisons, sur lesquelles il est sans intérêt d'insister ici.

Nous ne voyons pas que personne ait essayé la pile zinc, sulfate de zinc, sulfate de fer, fer ; il serait intéressant de l'étudier.

Les piles que nous allons étudier maintenant sont bien aussi

du type Daniell, mais elles présentent cette particularité que le sel dépolarisant est presque insoluble; il en résulte certaines circonstances intéressantes à connaître.

PILES A SULFATE DE MERCURE

De toutes les piles réalisées sur le type de la pile Daniell, la plus intéressante de beaucoup est celle qu'a proposée M. Marié Davy. Elle a été très employée et elle l'est encore dans beaucoup de cas.

Substituons, dans la pile Daniell, au sulfate de cuivre le sulfate de mercure et au cuivre le charbon, et voilà la nouvelle pile réalisée. A vrai dire, si l'on était resté exactement dans le cadre du modèle, on aurait remplacé le cuivre par du mercure; mais la nature liquide de ce métal et son prix élevé lui ont fait préférer une électrode de charbon. D'ailleurs, l'action de la pile produisant la réduction du sulfate et le dépôt du mercure métallique sur l'électrode négative ou conductrice, la différence s'efface avec le temps et on a, en réalité, une électrode de mercure dans laquelle baigne une tige de charbon.

M. Gaugain s'est assuré que la force électromotrice de la pile ne change pas par la suppression du charbon et l'emploi du mercure seul, pourvu qu'il soit pur.

La figure 34 représente la forme qu'a donnée M. Marié Davy à son élément. Le zinc est un cylindre creux placé dans le vase de verre à l'entour du vase poreux; celui-ci contient l'électrode de charbon entouré d'une pâte liquide de sulfate de mercure. Le charbon est couronné à sa partie supérieure d'un dépôt électro-chimique de cuivre sur lequel est soudée une lame de même métal reliée au zinc de l'élément suivant. On peut également mettre aux charbons un chapeau de plomb, fondu dans un moule comme nous l'avons expliqué dans la première partie de cet ouvrage; sur ce plomb se soude également une lame de cuivre qui, par son autre extrémité, est soudée au zinc de l'élément suivant. Dans les deux cas, il est bon de tremper au préalable la tête du charbon dans un bain de paraffine, pour en boucher les pores de telle sorte qu'aucun liquide ne puisse s'élever par capillarité et venir attaquer le plomb ou le cuivre.

L'action chimique, dans cette pile, est tout à fait analogue

à celle de la pile Daniell; le sulfate de mercure se réduit, une quantité équivalente de sulfate de zinc se forme, le zinc se dissout et du mercure métallique se dépose dans le vase poreux, soit à la surface même de l'électrode de charbon, soit dans la masse de sulfate de mercure. En général, dans le service télégraphique français, on emploie du sulfate d'oxydule de mercure SO^3Hg^2O, et, par conséquent, on met en liberté deux équivalents de mercure pour un de zinc qu'on dissout. Les cahiers des charges de l'Administration française exigent

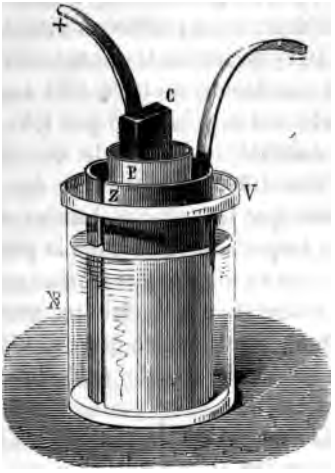

Fig. 34.

que ce sel contienne 3 p. 100 d'acide libre, ce qui a pour unique résultat, croyons-nous, de donner un peu plus de force à l'élément au moment où on le monte, et avant la formation du sulfate de zinc.

Mais il y a d'autres sulfates de mercure qui peuvent également être employés.

Le sulfate de protoxyde $HgOSO^3$ est fréquemment employé pour les piles médicales. Ce sel présente une particularité singulière; au contact de l'eau, il se décompose en deux sels, l'un basique et très peu soluble qu'on appelle turbith minéral; l'autre acide, très soluble, qui n'a pas été analysé exactement, que nous sachions. Le turbith minéral est une matière jaune qui a pour formule $3\,(HgO)SO^3$; c'est donc un sel tribasique.

On peut monter des piles Marié Davy avec le sulfate de protoxyde monobasique $HgOSO^3$, et même avec le sulfate tribasique seul 3 $(HgO)SO^3$, et nous nous sommes assuré que ces deux piles ont très sensiblement la même force électromotrice que celle dans laquelle on emploie le sulfate d'oxydule Hg^2OSO^3.

On dit que ce dernier sel doit être préféré aux autres, parce que le turbith minéral encrasse les vases poreux à cause de sa très faible solubilité : mais, en admettant que cela soit, les deux sels de protoxyde pourront être employés dans les piles sans vase poreux dont nous parlerons plus loin.

La pile Marié Davy présente les avantages suivants :

1° Elle a une force électromotrice très supérieure à celle de la pile Daniell; elle est représentée par 1,5;

2° La faible solubilité du sulfate de mercure a pour effet de ne produire qu'une diffusion très lente dans le liquide extérieur; il en résulte que les actions locales et le travail perdu ne sont pas aussi importants que dans la pile Daniell;

3° Le mercure qui se dépose sur le zinc par action locale et sans production corrélative d'électricité, amalgame le zinc, ou entretient son amalgamation, ce qui est utile pour empêcher l'action en pure perte de l'acide sulfurique, si on l'emploie dans la cellule extérieure.

Les défauts de la pile Marié Davy sont les suivants :

Le sulfate de mercure est un poison assez violent;

Le prix de ce sel est élevé et très variable, comme le prix du mercure lui-même;

Enfin, la pile est sujette à s'affaiblir dans certaines conditions, comme nous allons l'exposer en détail.

Affaiblissement de la pile à sulfate de mercure

Quand la pile Marié Davy est employée pour un service télégraphique, ou pour un service intermittent, on n'aperçoit aucune variation de la force électromotrice, et la pile peut être regardée comme constante. Mais, si l'on ferme le circuit d'une manière continue, ou si les intervalles d'ouverture sont trop courts, on observe une diminution de l'intensité. Cette diminution tient à plusieurs causes qui ont été étudiées avec

beaucoup de soin par M. Gaugain (1); nous commencerons par parler de l'une d'elles que nous n'avons pas encore rencontrée dans cette étude.

Le caractère spécial que présente la pile Marié Davy, si nous la comparons à celle de Daniell, est l'insolubilité du sel mercuriel. Il faut pourtant noter que le sulfate de mercure est non pas insoluble, mais très peu soluble, et l'on aurait grand tort d'appeler pile à un seul liquide celle que nous étudions présentement. Il y a, en réalité, deux liquides, la solution de sulfate de zinc et celle de sulfate de mercure. Nous avons fait, en 1860, l'expérience suivante : on préparait une solution de sulfate de mercure; on la filtrait pour être bien sûr de ne pas avoir en suspension quelques traces de sel non dissous ; puis on montait une pile zinc-sulfate de zinc dissous-sulfate de mercure dissous-charbon. Cette pile avait exactement la même force électromotrice qu'une pile ordinaire de Marié Davy contenant 100 gr. (ou davantage) de pâte de sel de mercure. La comparaison avait lieu par opposition, avec un galvanomètre très sensible; aucun doute n'était donc possible.

Mais, si cette pile à solution filtrée de sulfate de mercure était appelée à fournir un courant, on la voyait s'affaiblir très rapidement, ce qu'on comprend aisément. La très petite quantité de sel mercuriel dissous s'épuisait bientôt, et la dépolarisation cessait de se produire; dès lors, on n'avait plus qu'une pile à un seul liquide, qui se polarisait promptement.

C'est là, en réalité, ce qui arrive pour toutes les piles à sel dépolarisant peu soluble, quand elles produisent une quantité un peu grande d'électricité. Si, en effet, la consommation de sel mercuriel dissous est plus rapide que la dissolution de ce sel dans le liquide, il arrive que la dissolution s'appauvrit et finit par ne plus agir, de telle sorte que la pile n'est plus à deux liquides, mais à un seul et qu'elle s'affaiblit par polarisation.

Nous venons d'étudier la première période de l'action de la pile; nous allons examiner maintenant la seconde. Une fois la pile réduite à un seul liquide, elle est sujette à se polariser. Cette polarisation, suivie de très près par M. Gaugain, se trouve sujette aux règles que nous avons indiquées dans la première partie de cet ouvrage; elle dépend de l'intensité du courant

(1) *Annales télégraphiques*, mars-avril 1876.

et prend une valeur beaucoup plus grande quand l'élément considéré est polarisé par le courant fourni par d'autres éléments montés en tension avec lui; elle dépend des dimensions du couple et de celles de l'électrode polarisée; elle dépend du temps que dure l'expérience et de la résistance du circuit.

Ce phénomène est celui que nous avons déjà étudié plusieurs fois jusqu'ici. Mais M. Gaugain a observé une troisième période, qu'on observe aussi dans d'autres piles. Quand un élément est polarisé très fortement, il finit par arriver à une force nulle, et alors commence à se produire l'électrolyse du sulfate de zinc. Ce sel se décompose; du zinc se dépose sur le charbon, et, y trouvant du mercure, forme avec lui un amalgame de zinc qui est d'abord positif, mais qui devient bientôt négatif par rapport au zinc quand la quantité dissoute dans le mercure devient un peu notable. Dès lors, on a un élément zinc-amalgame de zinc, qui a des pôles contraires de ceux de l'élément originaire. En d'autres termes, dans cette troisième période, l'élément change de sens. Nous avons signalé précédemment un fait analogue comme s'étant produit pour la pile suisse à eau salée, et il est probable que la cause en est la même. Maintenant, il faut bien dire que ce renversement de pôles et ces polarisations à outrance ne se produisent pas dans la pratique normale de la télégraphie, d'une part, parce que les éléments n'y sont employés que d'une manière intermittente et qu'ils ont le temps dans les intervalles de repos de se dépolariser; d'autre part, parce que les éléments travaillent dans des circuits résistants.

Il va sans dire que l'appauvrissement de la solution de sulfate de mercure se fait d'autant plus vite que les éléments sont plus petits et contiennent moins de sel mercuriel; aussi recommande-t-on d'employer plutôt des éléments de 12 centimètres de haut; mais cela entraîne à une dépense assez grande de premier achat, et, en général, on adopte des éléments de 8 centimètres qui suffisent parfaitement pour une station télégraphique peu chargée de travail.

M. Gaugain recommande également d'avoir soin de maintenir le niveau des liquides sensiblement le même dans les éléments associés en tension, parce que si, dans l'un d'eux, ce niveau baisse notablement, tout se passe comme si cet élément

devenait plus petit, et, comme nous venons de le dire, ce couple s'épuise rapidement de sel mercuriel dissous et se polarise.

Pile à sulfate de mercure sans vase poreux

M. Gaugain a proposé de disposer les éléments à sulfate de mercure précisément sur le modèle de la pile Callaud. M. Beaufils a suivi la même idée et a, paraît-il, pleinement réussi en ajoutant dans la masse pâteuse de sel mercuriel des fragments de charbon de cornue concassés (volume à volume). Ce charbon produit une sorte de drainage dans le sel et l'empêche de se tasser d'une manière qui rend, dans les piles ordinaires, la dissolution plus lente qu'il ne convient. Une pile de ce genre a fonctionné avec succès pendant plusieurs mois au bureau central de l'Administration française des télégraphes (1).

Nous croyons que, dans des piles de ce genre, on pourrait avantageusement employer le turbith minéral, qui est moins coûteux que les autres sulfates mercuriels.

Pile à renversement de M. Trouvé

M. Trouvé a disposé en vue d'applications médicales et autres un élément qui présente des avantages incontestables pour certains usages.

Cet élément est représenté en vraie grandeur par la figure 35; le vase extérieur est un cylindre de caoutchouc durci ou ébonite, fermé à ses deux extrémités par des bouchons à vis, d'ébonite également. On voit, à la partie supérieure, le zinc, qui est un petit cylindre fixé au centre et auquel s'attache un fil qui traverse la paroi et constitue le rhéophore négatif de l'élément. Le charbon est cylindrique, creux et placé autour du zinc. Le liquide, formé d'eau et de sulfate de protoxyde de mercure SO^3HgO, n'atteint pas le niveau du zinc, quand l'élément est placé debout comme le montre la figure; mais, si on

(1) Voir (*Annales télégraphiques*, mars-avril 1876) le mémoire de M. Lagarde sur l'emploi du charbon de cornue dans les piles. Il paraît que l'emploi du charbon concassé est favorable non seulement dans la pile Marié-Davy à vase poreux, mais encore dans d'autres, celle à chlorure de fer et peut-être même celle de Daniell.

le renverse ou si simplement on le couche sur le f
liquide arrive au contact des électrodes et le courai
mence à passer.

L'élément est, au moyen du couvercle à vis qui cc

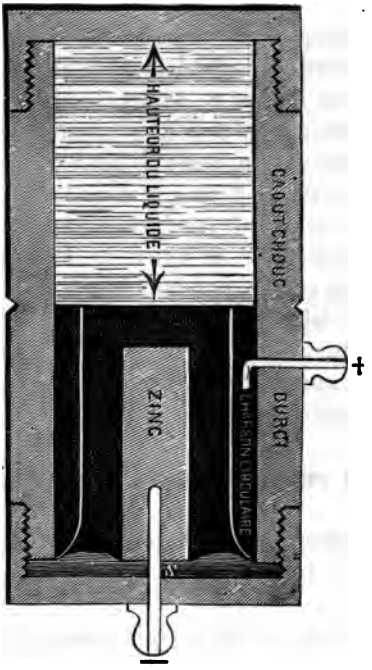

Fig. 35.

une bague de caoutchouc souple, fermé très hermét
et on n'a pas à craindre que le liquide fuie ou se répa

Ce petit appareil est très commode pour une foule
Il entre dans la composition d'appareils d'induction v
il est employé pour l'explorateur électrique et divers a
pareils médicaux du même inventeur.

Pile de Gaiffe

M. Gaiffe emploie la pile au sulfate de mercure pou
pareils à induction voltaïque. Deux éléments sont r

semble comme le montre la figure 36. Chaque élément est contenu dans une petite cuvette distincte d'ébonite, au fond de laquelle est une plaque de charbon ; sur le charbon, on met un peu d'eau et de sulfate de protoxyde de mercure ; dans ce liquide vient baigner une petite plaque de zinc amalgamé, qu'on saisit par un petit bouton placé en son centre. Le zinc

Fig. 36.

repose sur de petits fils de platine saisis dans le moulage de l'ébonite et qui servent à établir la communication avec le charbon de l'élément suivant.

Ces piles peuvent fonctionner une heure environ ; au bout de ce temps il faudrait renouveler le sulfate. En général, d'ailleurs, on refait ce liquide chaque fois qu'on emploie l'appareil à induction et on jette l'eau et le sulfate jaune qui reste.

Pile étalon de M. Latimer Clark

Cet éminent électricien s'est proposé de « découvrir une « forme de pile voltaïque ayant une force électromotrice par- « faitement constante et maintenant une invariable différence « de potentiel entre ses pôles » (1).

Il a trouvé que la combinaison voltaïque remplissant le mieux les conditions de ce programme, est un élément zinc-sulfate de zinc-sulfate de mercure-mercure.

Le zinc doit être chimiquement pur ; on emploie du zinc distillé.

Le sulfate de mercure est de la formule $Hg^2O\,SO^3$, c'est-à-dire que c'est ce sel blanc qui ne devient pas jaune par l'addition d'eau ; on le prépare en dissolvant du mercure pur dans de l'acide sulfurique chaud, mais non bouillant ; il faut le laver avec soin, parce que la présence d'acide libre changerait no-

(1) *Philosophical Transactions of the Royal Society*. June 19, 1873. — *Journal of the Soc. of Telegraph Engineers*. Vol. VII, page 85, 1878.

tablement les résultats. Il faut bien s'assurer que le sel ne contient pas de sulfate $HgO\,SO^3$ (sulfate de protoxyde) caractérisé par sa transformation en turbith minéral jaune par l'action de l'eau.

Le sulfate de zinc doit être pur et employé à saturation; on comprend, en effet, que sa composition peut être ainsi plus facilement rendue constante.

On prépare la pile de la manière suivante : on dissout du sulfate de zinc dans de l'eau distillée bouillante, on laisse refroidir, on décante, et la liqueur saturée ainsi obtenue est employée à former une pâte épaisse avec du sulfate de mercure; on chauffe cette pâte à 100° pour chasser l'air qu'elle peut contenir; on la verse ensuite sur la surface du mercure préalablement chauffé; le zinc est suspendu dans la pâte et enfin le vase est fermé avec de la paraffine fondue. Le rhéophore positif est un fil de platine, passant dans un tube de verre, qui descend jusque dans le mercure; il vaut mieux encore placer ce fil dans un tube de verre extérieur, soudé au vase et venant s'y ouvrir tout près du fond.

« La force électromotrice de ces éléments est remarquable-
« ment constante, pourvu qu'ils restent ouverts et ne soient
« pas affaiblis par un travail. De nombreuses comparaisons ont
« été faites entre des éléments, les uns neufs, les autres datant
« de plusieurs mois, et on a trouvé que les plus grandes diffé-
« rences entre eux ne s'élevaient pas à un millième de la
« valeur totale de la force. »

Des expériences ont été faites pour déterminer les variations de la force électromotrice avec la température. Leur moyenne indique une diminution pour une augmentation de température, dans le rapport de 6 centièmes p. 100 par degré centigrade. Ces variations sont plus marquées près de zéro, environ $\frac{8}{100}$ p. 100 par degré; sensiblement égales à $\frac{6}{100}$ de 5° à 25°; et environ $\frac{55}{1000}$ p. 100 jusqu'à 100° centigrades.

M. Clark a déterminé la force électromotrice en mesure absolue et l'a trouvée égale à 1,4573 Volts, par la méthode de l'électrodynamomètre, et à 1,4562 Volts, par la méthode de la boussole des sinus à la température de 15°,5.

PILE A SULFATE DE PLOMB

La pile à sulfate de plomb est tout à fait du même type que celle à sulfate de mercure; c'est une pile genre Daniell à sel dépolarisateur presque insoluble : zinc—sulfate de zinc—sulfate de plomb—plomb.

Le bas prix du sulfate de plomb a conduit beaucoup de personnes à employer cette pile, mais on a fini par l'abandonner pour les raisons que nous dirons plus loin.

Becquerel a le premier fait usage de cette combinaison; son électrode conductrice était ou du plomb, ou une tige de charbon, une lame de cuivre ou de fer-blanc.

M. Marié Davy, en 1860 (1), proposa une nouvelle forme qui a été abandonnée, mais qui mérite d'être mentionnée, parce qu'elle est heureusement imitée de la pile à colonne de Volta et qu'elle a été imitée à son tour dans la pile Daniell sans vase poreux de Sir William Thomson.

Les éléments de M. Marié Davy se composaient de plats en fer battu étamé, munis d'anses de fer étamé, horizontaux et équidistants. Sur le fond du plat, à l'extérieur, était soudé un disque de zinc de toute la largeur de ce fond. Dans chaque plat était mise une couche de sulfate de plomb, de quelques millimètres d'épaisseur, noyée dans de l'eau pure ou additionnée d'un peu de sulfate de zinc.

Les plats sont superposés les uns aux autres de manière que le zinc de chacun plonge dans le liquide du plat inférieur. Mais il est bon de tenir les éléments successifs à distance au moyen de supports de bois verticaux auxquels s'accrochent, à des distances régulieres, les anses des plats en fer battu.

Une pile de 40 éléments de ce genre forme une colonne de 1 mètre environ de hauteur.

Cette forme n'a pas été conservée; la pile s'affaiblissait rapidement et nous sommes porté à croire que son défaut principal était dans la trop petite quantité d'eau qu'elle contenait.

M. Edmond Becquerel a ramené la pile à sulfate de plomb à la forme habituelle des éléments à vase poreux. Il a formé une

(1) *Annales télégraphiques* et *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*. 1860, tome III.

masse solide cylindrique de sulfate de plomb autour d'une tige centrale de plomb de 6 à 7 millimètres de diamètre. La consistance peut être donnée à cette masse en la mélangeant avec du chlorure de sodium (100 grammes de sulfate de plomb desséché et broyé et 20 grammes de sel marin) et en la gâchant avec une solution saturée de sel marin (50 centim. cubes). On peut également mettre autour du cylindre préalablement moulé une couche de plâtre qui fait fonction de vase poreux.

Enfin on peut employer des vases poreux ordinaires dans lesquels on met le sulfate et une lame de plomb métallique.

L'un des défauts de cette pile comparée à celle de Daniell, c'est que sa force électromotrice est près de moitié moindre; sa résistance, d'autre part, est assez grande : d'où il résulte qu'il faut, pour obtenir la même intensité, un nombre plus que double d'éléments au sulfate de plomb. Par ces motifs, il semble qu'elle soit assez impropre au service des sonnettes domestiques, puisque ces appareils sont placés dans des circuits courts et peu résistants et que leurs électro-aimants eux-mêmes ont peu de résistance : il arrive donc que la résistance intérieure de la pile est supérieure à celle du circuit extérieur, ce qui est défavorable. Cependant, c'est à cet usage que les piles en question ont été employées et on doit croire qu'elles jouaient convenablement leur rôle.

Il est clair que l'économie résultant de l'emploi d'un sel peu coûteux devait être balancée par la nécessité d'employer un nombre assez grand d'éléments et par le coût d'un nombre double de verres, de zincs et de vases poreux. Cette considération a sans doute fini par frapper; car, les piles à sulfate de plomb sont graduellement abandonnées.

Affaiblissement de la pile à sulfate de plomb

Il arrive à la pile en question précisément ce qui arrive à celle de Marié Davy; le sulfate de plomb n'agit qu'à la condition d'être dissous; mais cette dissolution est lente et, si la consommation d'électricité est active et, par suite, celle de sulfate de plomb dissous, la solution s'appauvrit, et la pile cesse d'être dépolarisée; en d'autres termes, elle s'affaiblit.

Il est probable que, si l'on faisait agir un courant assez énergique sur la pile ainsi polarisée, on arriverait à électrolyser le

sulfate de zinc et à déposer du zinc sur le plomb, comme nous avons vu qu'il était arrivé dans la pile Marié Davy au cours des expériences de M. Gaugain. Cette observation est, d'ailleurs, sans intérêt pour la pratique, et nous ne la présentons que pour appuyer encore sur la grande similitude de la pile à sel de plomb et de celle à sel mercuriel.

Si l'on revenait à la pile à sulfate de plomb, nous croyons qu'on aurait avantage à employer l'artifice indiqué par M. Beaufils pour la pile Marié Davy, c'est-à-dire à mettre des morceaux de charbon de cornue dans la masse de sulfate de plomb. On faciliterait ainsi la dissolution de ce sel, qui est la condition de la dépolarisation, et, en outre, on donnerait une plus grande conductibilité à la masse qui remplit le vase poreux.

PILES A SELS DIVERS (DU TYPE DANIELL)

En substituant, dans la pile Daniell, aux sulfates de cuivre et de zinc les azotates correspondants, ou les acétates, ou les chlorures, on constitue des piles qui sont de simples modifications de la pile-type.

M. Jules Regnauld (1) a mesuré avec beaucoup de soin les forces électromotrices de plusieurs de ces piles et la comparaison des chiffres qu'il a obtenus mérite de fixer l'attention.

Zinc pur.	Cuivre.	Force électromotrice.
Sulfate de zinc	Sulfate de cuivre. . . .	175
Azotate —	Azotate —	160
Acétate —	Acétate —	175
Chlorure —	Chlorure —	175

L'égalité de ces nombres est un fait intéressant; mais on ne peut pas conclure du particulier au général et voir là une loi de la physique; d'autres mesures de M. Regnauld montrent que cette égalité ne se rencontre pas dans toutes les séries analogues de piles.

(1) *Annales de chimie et physique*, t. XLIV, p. 453.

CHAPITRE V

PILES A CHLORURES

Pile à chlorure de platine. — Pile à chlorure d'argent. — Pile de M. De La Rue. — Pile de M. Gaiffe. — Pile à chlorure de plomb. — Pile au perchlorure de fer. — Couple à acide hypochloreux.

La dépolarisation de l'électrode conductrice est obtenue, en général, par l'oxygène, mais elle peut l'être par le chlore, comme on va le voir dans les piles que nous allons décrire maintenant.

Pile au chlorure de platine

Nous ne mentionnons cette pile, inadmissible en pratique, que parce que Daniell l'indique dans son ouvrage déjà cité (1) comme un type de pile parfaite. Après avoir fait connaître sa pile à sulfate de cuivre, il ajoute :

« La surface de l'électrode conductrice est ainsi perpétuel-
« lement renouvelée par le dépôt de cuivre pur, et l'action
« contraire du zinc et de tout autre métal précipité est effica-
« cement prévenue. L'affinité du cuivre pour l'acide, quoique
« moindre, existe cependant, et cette opposition ne pourrait
« être évitée que par l'emploi d'électrodes de platine dont la
« surface serait continuellement renouvelée par la décompo-
« sition de chlorure de platine ; cet appareil serait parfait,
« mais trop coûteux... »

Il est probable que Daniell entendait composer l'élément comme suit : zinc, acide sulfurique étendu ; chlorure de platine, platine.

Dans ces conditions, la dépolarisation se produirait comme

(1) Daniell's, *Introduction to Chemical Philosophy.*

dans la pile Daniell, à cela près que l'hydrogène serait brûlé par le chlore, au lieu de l'être par l'oxygène. L'action principale de la pile serait encore ici l'action de l'acide sulfurique sur le zinc; et la décomposition du chlorure de platine serait un obstacle moindre à l'action principale que n'est celle du sulfate de cuivre dans la pile Daniell. En résumé, la force électromotrice de la pile au chlorure de platine doit être très supérieure à celle de la pile au sulfate de cuivre.

Pile au chlorure d'argent

M. Marié Davy paraît avoir été des premiers à employer le chlorure d'argent. Il écrivait en 1860 ce qui suit. « J'ai construit « une pile zinc, eau pure et chlorure d'argent fondu dans un « creuset d'argent ; elle a marché avec une régularité parfaite, « sa résistance intérieure, d'abord très grande, a diminué « graduellement à mesure que le chlorure de zinc formé s'est « dissous dans l'eau. En dissolvant ce sel à l'avance, la pile « donne immédiatement un courant fort. Le chlorure d'argent « se réduit d'une manière complète, jusque dans ses parties « centrales, en conservant exactement sa forme. L'insolubilité « du sel réductible devient un avantage, en dispensant d'em- « ployer les vases poreux (1)... »

Dans la même année nous avons étudié cette pile montée avec un vase poreux et du chlorure d'argent non fondu; nos électrodes étaient de cuivre et de zinc amalgamé ; nous avions reconnu que sa force électromotrice était sensiblement égale à celle de la pile Daniell.

Ces expériences n'avaient en elles-mêmes que peu d'intérêt ; c'est seulement depuis que M. Warren De La Rue s'est occupé de cette pile qu'elle a pris de l'importance et que l'usage s'en est répandu.

Ce physicien employait au début de ses recherches du chlorure d'argent en poudre ou en pâte, et comme liquide une solution aqueuse de sel marin. On nous a signalé un petit inconvénient de cette pile ; il paraît qu'elle dégage du gaz, et que, par suite, si l'on enferme l'élément dans un vase hermé-

(1) *Annales télégraphiques*. Janvier-février 1860. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1860.

tiquement clos, la pression du gaz finit par le faire éclater.

Il est clair que ce dégagement de gaz n'est un inconvénient

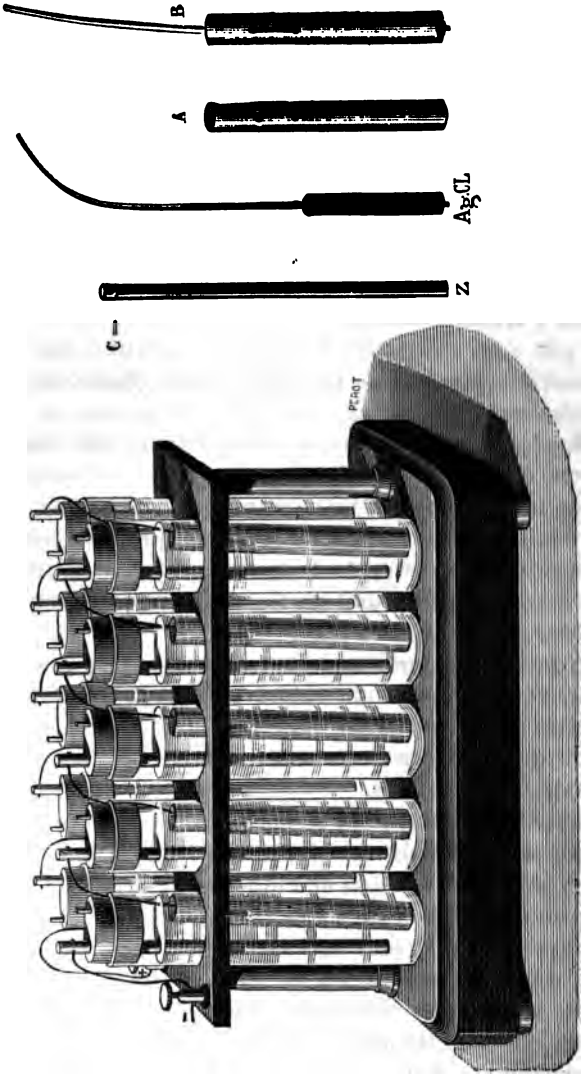

Fig. 37.

que si les vases sont fermés et qu'il ne faut pas en exagérer la gravité

Toutefois, nous croyons que la dernière forme à laquelle est arrivé M. De La Rue ne présente même pas ce petit défaut et contient plusieurs dispositions d'un grand intérêt. La figure 37 représente une pile de dix éléments; chacun d'eux est composé comme suit :

Le vase extérieur est cylindrique, il est formé par un tube de verre, fermé à la partie inférieure, de 13 centimètres de haut et 3 de diamètre. L'électrode soluble est formée d'un crayon ou bâton de zinc non amalgamé, mais de très bonne qualité; le zinc de la Vieille-Montagne est celui que recommande M. De La Rue. Ce bâton présente à sa partie supérieure un trou cylindrique destiné à recevoir le petit ruban d'argent qui forme le pôle positif de l'élément suivant; une petite goupille de laiton C, légèrement conique, entre comme un coin dans le trou en question et assure le contact du zinc et de l'argent.

L'autre électrode est formée d'un ruban d'argent autour duquel est fondu un cylindre de chlorure d'argent Ag Cl, représenté à part dans la figure.

Pour éviter un contact accidentel des deux électrodes, le bâton de chlorure d'argent est placé dans un petit cylindre de papier parchemin A; ce tuyau de papier présente deux trous vers sa partie supérieure, dans lesquels le ruban d'argent est passé comme on le voit en B.

Le liquide est une solution de sel ammoniac dans l'eau ; la meilleure proportion est celle de 23 grammes de chlorhydrate d'ammoniaque pour 1 litre d'eau distillée.

Le vase extérieur est fermé par un bouchon de paraffine qui est traversé par le zinc; le ruban d'argent passe entre le verre et le bouchon ; la figure montre également que ce bouchon de paraffine est lui-même percé d'un trou par lequel on peut verser le liquide au moyen d'un entonnoir et qu'on ferme ensuite avec un autre petit bouchon de paraffine.

Le choix de cette matière présente des avantages importants. D'abord la paraffine est la substance la plus isolante qu'on connaisse; ce qui est d'un intérêt capital quand on réunit plusieurs milliers d'éléments en tension, comme le fait M. De La Rue. Ensuite elle est absolument antihygrométrique, de telle sorte que, si on laisse tomber sur sa surface quelques gouttes d'eau, elle se réunit en boules séparées et ne s'étale

pas sur une grande étendue, ce qui pourrait compromettre l'isolement; et de manière aussi que l'humidité de l'air ne se dépose pas sur cette surface comme elle le fait sur le verre, par exemple, dont la surface ainsi couverte de buée devient conductrice. Enfin, la paraffine fond à une chaleur douce; ce qui permet de produire une fermeture hermétique du vase, au moyen d'un petit fil de fer aplati en spatule à son extrémité et légèrement chauffé qu'on passe au bord du tube de verre, autour du zinc et autour du petit bouchon ou cheville de paraffine qui ferme l'orifice d'introduction du liquide.

L'action qui se produit dans cet élément est fort simple, le zinc se dissout et remplace l'argent dans le chlorure, l'argent se dépose en une masse poreuse, d'abord à la surface, puis peu à peu dans la masse du chlorure.

Cette pile présente, comme toutes celles dans lesquelles le zinc est employé avec le sel ammoniac, l'avantage capital de ne donner lieu à aucune action locale ou intérieure, tant que le circuit électrique n'est pas fermé; en d'autres termes, cette pile ne travaille pas sur elle-même. Cette circonstance est très importante, car ces éléments ne servent qu'à des expériences de courte durée, renouvelées à des intervalles de temps assez longs, et il est nécessaire de retrouver la pile huit jours plus tard précisément au même degré d'usure où on l'a laissée huit jours plus tôt.

Dans les premiers moments de l'action, le courant est très faible ; cela tient à ce que la résistance est grande, parce que le chlorure d'argent est très peu conducteur et que la surface libre de l'électrode d'argent est très petite. Mais, au bout de peu de temps, la surface du chlorure est recouverte d'argent, elle devient conductrice et l'intensité arrive à sa valeur normale qui varie ensuite fort peu, comme on le voit par le tableau suivant d'expériences faites par M. De La Rue avec un voltamètre :

		Gaz par minute.	
20 juin	1875, début.	1	cent. cube.
4 juillet	»	1,4	
27 octobre	»	1,4	
15 mars	1876.	1,45	
8 avril	»	1,41	

La force électromotrice de ces éléments diffère très peu de

celle de Daniell ; M. De La Rue a trouvé 0,97 avec le sel marin, et 1,03 avec le sel ammoniac.

La résistance est sensiblement de 4,3 ohms ou unités anglaises par élément.

Pour ses belles expériences, M. De La Rue réunit 200 éléments sur une seule planche ; ils sont enfilés dans une planche à trous comme celle de la pile de 10 couples que nous avons représentée ; cette planche est faite d'ébonite ou caoutchouc durci qui isole mieux que le bois.

Six de ces plateaux de 200 éléments sont réunis l'un au-dessus de l'autre, dans un buffet soigneusement construit pour les tenir à l'abri de la poussière et des accidents.

Ce n'est pas ici le lieu de parler des expériences de M. De La Rue. Nous dirons seulement qu'il a prouvé de nouveau que l'électricité des piles ne diffère en aucune façon de celle des machines électriques, et que, si l'on constitue une pile d'un nombre suffisant d'éléments, on peut voir des étincelles jaillir d'une manière continue entre les deux rhéophores. M. De La Rue a réuni jusqu'ici 11,000 éléments, c'est-à-dire beaucoup plus que personne n'avait fait avant lui.

Dans les expériences que fait habituellement ce physicien, la polarisation ne peut pas se produire, parce qu'elles sont presque toujours de courte durée et séparées par des intervalles assez longs, comme il arrive généralement pour les expériences purement scientifiques. Mais M. du Moncel rapporte des expériences directes qui prouvent qu'après vingt heures de fermeture du circuit, la pile ne présente pas de polarisation ; et, en effet, si l'action se passe dans la pile comme nous l'avons dit, c'est-à-dire par la substitution pure et simple du zinc à l'argent dans le chlorure, il n'y a pas d'hydrogène mis en liberté et, par conséquent, pas de polarisation. Le dépôt de l'argent sur l'électrode conductrice n'en changeant pas la nature, nous sommes dans les mêmes conditions que dans la pile Daniell, qui est le type des piles complètement dépolarisées.

Pile de Gaiffe

M. Gaiffe fait une application très étendue de la pile au chlorure d'argent, soit pour exciter les bobines d'induction de ses appareils d'induction à l'usage médical, soit pour fournir des courants continus à la thérapeutique.

Ses éléments sont de très petite dimension et hermétiquement clos; ils sont, en effet, contenus dans des boîtes d'ébonite fermées par des couvercles à vis.

Dans les piles destinées à être fréquemment transportées, (fig. 38), il n'y a pas de liquide libre, les deux électrodes sont sé-

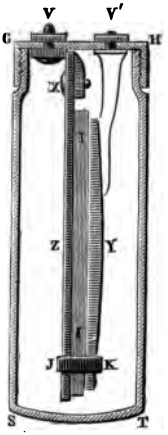

Fig. 38.

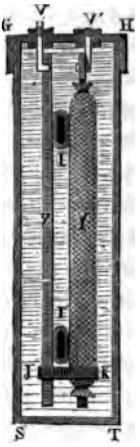

Fig. 39.

parées par six ou huit feuilles de papier buvard trempées au préalable dans une solution à 5 p. 100 de chlorure de zinc.

M. Gaiffe a employé le chlorure d'argent en poudre, mais il paraît préférer aujourd'hui le chlorure fondu.

Le résidu de la pile est de l'argent, et si l'on a soin de le garder et de le rendre au fabricant, l'emploi de cet élément est assez économique.

La figure 39 représente un autre élément destiné à rester debout et dans lequel on met du liquide comme dans les piles ordinaires.

On voit que les électrodes sont attachées au couvercle qui

est traversé par des pièces métalliques. L'extrémité de ces rhéophores saillante à l'extérieur, sert à établir les communications par des ressorts métalliques avec les éléments voisins ou avec le circuit.

L'usure de ces piles est, comme nous l'avons dit, nulle quand le circuit est ouvert, ce qui est un avantage capital; il est important de noter que, pour ne pas perdre cet avantage, il faut avoir soin de tenir bien sec le couvercle qui porte les électrodes, car la moindre humidité qui les joindrait fournirait un circuit et produirait un travail continu dans l'élément.

Pile au chlorure de cuivre

La grande solubilité du bichlorure de cuivre le recommandait pour l'essai dans les piles. L'Administration française des télégraphes l'a fait expérimenter dans plusieurs bureaux; les observations très bien coordonnées, faites à Lille par M. Cailleret (1), doivent être consignées ici.

Il a constaté que la force électromotrice baissait en quelques mois de 0,9 à 0,74 (Daniell = 1), tandis que la résistance intérieure s'élevait de 6,25 à 16 unités.

Les changements paraissent s'expliquer comme suit : le bichlorure de cuivre se transforme graduellement en sous-chlorure insoluble; dans quelques cas il se formait un oxychlorure de cuivre également insoluble; et le liquide appauvri devient plus résistant.

Il paraît, d'ailleurs, que fort peu de cuivre se dépose sur l'électrode cuivre, ce qui donne à penser qu'il y a une véritable polarisation à laquelle correspond la diminution indiquée plus haut de la force électromotrice.

Par contre, le dépôt de cuivre sur le zinc est fort abondant; il n'est pas pulvérulent et de couleur brune comme dans les éléments Callaud, mais d'aspect métallique et fortement adhérent.

Les sels de cuivre insolubles précipités au fond du verre, comme nous l'avons dit, se décomposent avec le temps et il reste une poudre de cuivre métallique.

On voit que cette pile n'entrera pas dans la pratique, mais les particularités qu'elle présente sont utiles à connaître.

(1) *Annales télégraphiques*, juillet-août 1877.

Pile au chlorure de mercure

M. Héraud a combiné un élément fondé sur l'emploi du protochlorure de mercure ou calomel, substance fréquemment employée dans la médecine.

Le zinc baigne dans une solution de sel ammoniac; le calomel en poudre est placé dans un petit sac de toile à voile avec l'électrode de charbon.

Le protochlorure de mercure est absolument insoluble dans l'eau, mais il se dissout un peu dans la solution de sel ammoniac, et c'est là une nécessité pour l'action chimique et voltaïque.

La force électromotrice qui au début a été trouvée égale à 1,45 (à peu près comme la pile au sulfate de mercure), est descendue à 1,07 au bout de quelques mois, quoique le circuit ait été rarement fermé. Cette diminution ne tient probablement pas à une polarisation proprement dite; il est probable qu'elle résulte plutôt de ce que la solubilité du calomel dans la liqueur diminue par suite de la formation d'autres substances.

Les traités de chimie font connaître que la réaction du calomel sur le sel ammoniac produit du bichlorure de mercure (sublimé corrosif); c'est là un inconvénient grave, car le sublimé corrosif est un poison très violent.

D'autre part, l'élément présente les avantages suivants :

1° L'action chimique ne se produit que quand le circuit est fermé, grâce au choix heureux des deux sels employés;

2° L'amalgamation du zinc se conserve intacte ou plutôt se renouvelle aux dépens du chlorure de mercure;

3° L'oxychlorure de zinc ammoniacal qui prend naissance dans la pile, d'après M. Héraud, est soluble dans le sel ammoniac.

Pile au chlorure de plomb

Le chlorure de plomb a été essayé par M. Marié Davy : mais la force électromotrice ainsi obtenue est inférieure à l'unité (élément Daniell); il n'y a donc pas avantage à l'employer, car le chlorure de plomb est relativement cher.

Pile au perchlorure de fer

M. Duchemin a proposé en février 1866 l'emploi du perchlorure de fer comme agent dépolarisant. Cette substance riche en chlore est indiquée comme sont les peroxydes de plomb et de manganèse, riches en oxygène.

La pile qu'il a proposée a une électrode de zinc plongée dans de l'eau rendue conductrice par du sel marin et une électrode de charbon baignée par une solution de perchlorure de fer.

L'hydrogène dégagé par l'action du zinc sur l'eau se porte sur le charbon et décompose le sel de fer qui se transforme en protochlorure.

L'acide chlorhydrique, formé par la combinaison de l'hydrogène de polarisation et du chlore abandonné par le perchlorure, contribue ensuite à la dissolution active du zinc et à l'intensité de la pile.

Cet élément n'est pas constant, d'abord parce que la dépolarisation est incomplète, ensuite parce qu'il se fait bientôt sur le zinc des dépôts peu conducteurs.

M. du Moncel a reconnu que la force électromotrice de cette pile est au début très notablement supérieure à celle de l'élément Marié Davy et inférieure à celle de Bunsen; les chiffres sont les suivants :

Élément Bunsen ou Grove.	11,123
» au perchlorure de fer	9,640
» au sulfate de mercure (Marié Davy). . .	9,192

Il semble donc que la combinaison proposée par M. Duchemin mériterait d'être étudiée à nouveau; il est probable que, par certains artifices chimiques ou physiques, on arriverait à augmenter la constance de cet élément.

Déjà on a essayé avec avantage de mêler le perchlorure de fer avec des fragments de charbon, comme le fait M. Leclanché, et on en a obtenu de bons effets.

Couple à acide hypochloreux

M. Favre (1) a essayé de dépolariser des éléments avec de l'acide hypochloreux et a obtenu une force électromotrice supérieure à celle de l'élément de Grove dans le rapport de 50,806 à 49,847.

Pile au chlorure de chaux

Nous avons combiné une pile fondée sur l'emploi du chlorure de chaux comme agent dépolarisant, au contact du charbon.

L'élément est composé d'un verre de forme carrée, dans lequel est le zinc, sous forme d'un cylindre entourant le vase poreux. Ce dernier contient l'électrode de charbon entourée de chlorure de chaux. L'élément est fermé par un bouchon recouvert de cire fondue, ce qui a pour but et pour résultat bien constaté d'empêcher le chlorure de chaux de s'éventer et son odeur de se répandre. Le bouchon est percé seulement d'un trou pour l'introduction du liquide, au moment de mettre l'élément en fonction.

Le liquide dans lequel baigne le zinc est de l'eau salée (solution de chlorure de sodium); il est préférable de la composer de 24 parties de sel, pour 100 d'eau, parce que cette proportion est celle de moindre résistance; cette dissolution n'étant pas saturée, le chlorure de zinc, qui se forme par le travail de la pile, peut se dissoudre aisément, d'autant mieux que c'est un des sels les plus solubles qu'on connaisse.

La force électromotrice a été trouvée égale à 1,6 au début de l'action; après de longs mois de travail intermittent, elle était encore égale à 1,48; l'élément Daniell était pris pour unité : par conséquent, ces nombres devraient être un peu relevés si on voulait adopter l'unité anglaise ou Volt.

Cette pile n'est pas dépolarisée complètement et instantanément comme l'est à peu près seule la pile Daniell; quand on la fait travailler dans un circuit peu résistant, sa force électromotrice diminue sensiblement, mais elle reprend sa valeur première en très peu de temps. Ainsi, un élément, dont la force électromotrice avait été trouvée égale à 138, a été fermé sur

(1) *Comptes rendus*, tome LXXIII, page 890, 1871.

une résistance extérieure de un ohm seulement, pendant quarante minutes ; elle a été ainsi réduite à 113. Mais un repos de quarante minutes a suffi pour le ramener à 129 et un repos de deux heures à 138.

Le choix des liquides employés a été déterminé par les considérations suivantes :

Le chlorure de sodium est le meilleur marché de tous les sels. Sa solution est un des liquides les plus conducteurs qu'on connaisse ; les tables qui sont à la fin du volume montrent que toutes les autres dissolutions salines sont plus résistantes et que les acides seuls auraient à cet égard un grand avantage. Enfin, des expériences directes nous ont montré que la force électromotrice de la pile est sensiblement plus grande, si on fait usage du sel marin, que si on lui substitue d'autres chlorures et notamment le sel ammoniac, le chlorure de chaux, l'hypochlorite de soude concentré dont nous parlerons plus loin, ou d'autres liquides comme l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étendu. L'emploi de ces liquides a, d'ailleurs, présenté divers inconvénients qui les auraient fait rejeter.

Le chlorure de chaux est une substance produite à très bas prix par l'industrie ; c'est un mélange de chaux et d'hypochlorite de chaux ; or l'acide hypochloreux, formé de chlore et d'oxygène, paraît très propre à dépolariser l'électrode négative, puisque ses deux éléments peuvent tous deux se combiner avec l'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique et de l'eau. L'acide chlorhydrique, ainsi formé, attaque le zinc et produit du chlorure de zinc ; ou bien la chaux, et produit du chlorure de calcium. Tous ces sels sont très solubles et bons conducteurs ; et c'est une qualité importante de l'élément en question qu'il ne s'y produit aucune substance insoluble.

De plus, l'expérience prouve que toute action chimique cesse dans la pile dès que le circuit est ouvert ; ni le chlorure de sodium, ni le chlorure de chaux n'attaquent le zinc, à moins que le circuit ne soit fermé. Ce dernier point est capital, surtout au point de vue de la pratique, comme nous l'avons dit quand nous avons parlé de la pile au sel ammoniac, page 66, et comme nous aurons occasion de le répéter en parlant de la pile Leclanché. La pile ne dépense que quand elle fait un travail utile, c'est-à-dire qu'elle réalise toute l'économie théoriquement possible.

Pile à l'hypochlorite de soude

La solution d'hypochlorite de soude est dès longtemps connue sous le nom d'eau de Javel; mais, depuis quelques années, on fabrique des solutions très concentrées qui ont une énergie chimique extraordinaire.

J'ai essayé des solutions à 52° chlorométriques et même à 80°.

La force électromotrice a toujours été moindre que celle présentée par le chlorure de chaux; la polarisation n'était pas moins rapide et la dépolarisation pas plus prompte.

Enfin, des sels insolubles se sont formés dans l'élément au bout de quelque temps et nous ont découragé de poursuivre l'étude pratique de cette pile.

DEUXIÈME SÉRIE

CHAPITRE VI

PILES A ACIDES

Pile de Grove. — Détails pratiques. — Pile de Bunsen. — Modèle français. — Amalgamation. — Montage de la pile. — Chargement de la pile. — Démontage de la pile. — Composition des liquides. — Modèle allemand. — Modèle Faure. — Force électromotrice et résistance des piles à acide nitrique. — Pile de Maynooth. — Expériences de Daniell sur l'étendue et la place des électrodes. — Pile à acide chlorique. — Pile à acide chromique. — Piles à acides divers.

Nous avons indiqué au commencement de la seconde partie de cet ouvrage comment on peut dépolariser l'électrode au moyen de substances riches en oxygène et faciles à décomposer, notamment les acides très oxygénés. L'expérience que nous avons rapportée alors a conduit M. Grove à réaliser l'une des meilleures piles connues.

Pile de Grove

Pour être fidèle à notre méthode d'exposition, nous devons considérer la pile de Grove comme dérivée de la pile de Volta. Dans celle-ci le zinc est attaqué par l'acide sulfurique étendu, et l'hydrogène se dégage sur l'électrode conductrice, cuivre, platine ou charbon. Si, autour de cette électrode de platine, on met de l'acide nitrique, cet acide se décompose, abandonne de l'oxygène qui forme de l'eau avec l'hydrogène polarisant, et dégage du bioxyde d'azote; la pile ainsi modifiée se trouve être

sans polarisation ou, autrement dit, constante. C'est la pile de Grove; elle date de 1839.

Cette pile est, sous sa forme habituelle, composée comme suit (fig. 40) :

Un vase de porcelaine ou d'ébonite de forme carrée sert de récipient extérieur; on y met un zinc bien amalgamé de la forme d'un U; entre les deux lames de zinc ainsi jointes par leur partie inférieure, on place un vase poreux dans lequel se loge la lame de platine très mince qui forme l'électrode conductrice:

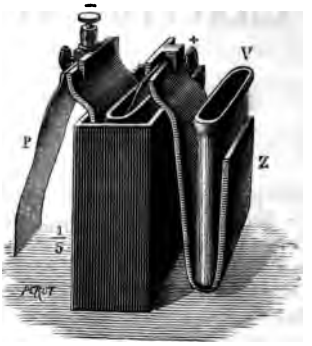

Fig. 40.

de l'eau acidulée à l'acide sulfurique est mise avec le zinc dans la cellule extérieure; de l'acide nitrique fumant est versé dans le vase poreux. La liaison des éléments se fait au moyen de pinces qui pressent le bord supérieur du platine contre la partie saillante du zinc de l'élément voisin.

Telle est la forme des éléments de Grove employés aujourd'hui en Angleterre, et il est intéressant de la faire connaître, parce qu'elle y est en usage à l'exclusion de la forme dite de Bunsen dont nous parlerons tout à l'heure et qui est exclusivement adoptée en France.

On emploie en Allemagne une autre disposition de la pile de Grove qui a été proposée par M. Poggendorff (1). Le vase poreux est cylindrique; le platine est arrangé en S de manière à présenter une grande surface; cette feuille de platine est

(1) Wiedemann, *Die Lehre vom Galvanismus und Electro-Magnetismus.* — Brunswick, 1874, 2e édition, page 440.

portée sur un bouchon de porcelaine qu'elle traverse et qui ferme à peu près complètement le vase poreux. Cette disposition est représentée (fig. 41 et 41 *bis*). Nous n'y insisterons pas, parce que nous croyons qu'en Allemagne la pile de Grove

Fig. 41.

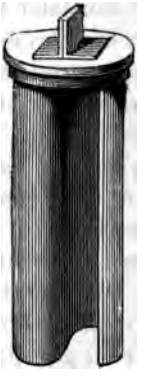

Fig. 41 *bis*.

est peu employée et qu'on lui préfère généralement, comme en France, la pile dite de Bunsen.

Autant que possible, en effet, nous cherchons à faire connaître les piles qui, dans un pays ou dans un autre, sont d'un usage répandu, plutôt que des combinaisons séduisantes, mais non consacrées par la pratique.

Actions chimiques dans la pile de Grove

Nous avons dit que le zinc s'oxydait aux dépens de l'eau et formait du sulfate; que l'hydrogène de l'eau ainsi décomposée réduisait l'acide azotique AzO^5 et produisait du bioxyde d'azote AzO^2. Ce dernier gaz, au contact de l'air, se transforme, comme on sait, en acide hypoazotique AzO^4 reconnaissable à sa couleur et à ses propriétés suffocantes. Il est absolument certain que les piles de Grove sont productrices d'acide hy-

poazotique; dès lors, il paraît certain que la décomposition de l'acide nitrique produit bien du bioxyde d'azote comme nous l'avons dit plus haut, mais on ne peut pas conclure que cette forme de la décomposition se produise seule. Au contraire, il est probable qu'en même temps il se produit de l'acide azoteux AzO^3. Cela paraît résulter de considérations théoriques dans le détail desquelles nous ne pouvons pas entrer, mais qu'on trouvera exposées avec une parfaite clarté dans le *Traité d'électricité* de M. Gavarret, t. II, p. 446.

D'autres actions prennent naissance dans l'élément et on peut y constater la formation d'ammoniaque; si, en effet, une fois les liquides de la pile épuisés, on les met à part et qu'on les évapore, on observe que l'addition de chaux dans la liqueur concentrée produit un dégagement abondant de gaz ammoniac. Cela prouve que, si une portion de l'hydrogène s'est combinée à l'oxygène de l'acide nitrique pour faire de l'eau, une autre portion s'est combinée avec l'azote pour faire de l'ammoniaque (1).

On n'a malheureusement pas encore étudié complètement la pile au point de vue chimique et on ne sait pas au juste ce qui s'y passe. Pour tirer la question au clair, il faudrait recueillir les gaz qui sont dégagés par la pile, séparément pour chacune des deux cellules et analyser ensuite les gaz et les matières laissées dans le liquide.

Détails pratiques

M. Wigner indique les dimensions suivantes pour les électrodes de platine : longueur 13 cent., largeur 5 1/2 cent.; nous croyons que, en général, on en emploie de moins grandes en Angleterre.

Il ne faut pas employer du platine trop mince; on finit, en effet, par augmenter la résistance des éléments d'une manière nuisible aux résultats qu'on veut obtenir.

Il ne paraît pas y avoir d'inconvénient sérieux à faire toucher le vase poreux au zinc, et, d'autre part, il est très important de diminuer, autant que possible, la distance des électrodes et, par suite, la résistance des éléments.

(1) Daniell's, *Introduction to Chemical Philosophy*, 2e édition, page 474.

La forme en U donnée au zinc n'est pas très économique, parce qu'il se coupe toujours à la partie inférieure avant d'être usé en haut. M. Wigner a proposé de mettre du mercure au fond du vase de porcelaine et de mettre deux plaques de zinc, l'une à droite, l'autre à gauche du vase poreux, qui se trouvent reliées par le mercure du fond; cette disposition, que nous avons déjà indiquée pour d'autres piles, permet d'user beaucoup plus complètement les zincs.

Nous donnerons des détails pratiques plus étendus en parlant de la pile Bunsen qui est employée en France à l'exclusion de celle de Grove.

Pile de Bunsen

Dès le début, M. Grove avait songé à substituer au platine du charbon de bois ou même du charbon de cornue, et quelques essais avaient été faits publiquement à Londres; mais ils avaient été oubliés, quand M. Bunsen, en 1843, eut la même idée et réussit à la répandre.

Sans plus insister sur l'histoire de cette invention, nous décrirons d'abord la pile Bunsen telle qu'on l'emploie en France et ensuite la forme usitée en Allemagne et qui se rapproche de celle originairement proposée par M. Bunsen.

Modèle français (Fig. 42).

Le vase extérieur est de grès vernissé; il est ainsi plus solide qu'en verre, et cette considération est importante pour une pile qu'on a souvent à installer impromptu, à transporter à des distances plus ou moins grandes, etc. Pour les piles qui sont destinées à rester toujours dans un même laboratoire, il n'y a aucun inconvénient à employer des vases de verre; mais il n'y a pas non plus grand avantage de prix, et, en France du moins, on emploie presque toujours le grès vernissé. Il faut éviter la faïence qui est sujette à craqueler, parce que l'acide pénètre dans les fentes de l'émail, désagrège le corps du vase, le rend très fragile et finit par le traverser et le rendre perméable aux liquides.

Le zinc est formé d'une feuille de zinc de 4 millimètres d'épaisseur enroulée en cylindre. Il doit être bien amalgamé;

grâce à cette précaution, on peut, dans certains cas, laisser les zincs vingt-quatre heures dans l'eau acidulée sans qu'ils s'y dissolvent sensiblement.

Quelques personnes soudent à ces zincs une lame de cuivre rouge qui constitue le rhéophore négatif de l'élément; il faut avoir soin de river l'une à l'autre ces deux pièces au moyen d'un rivet de cuivre rouge, parce que, sans cette précaution,

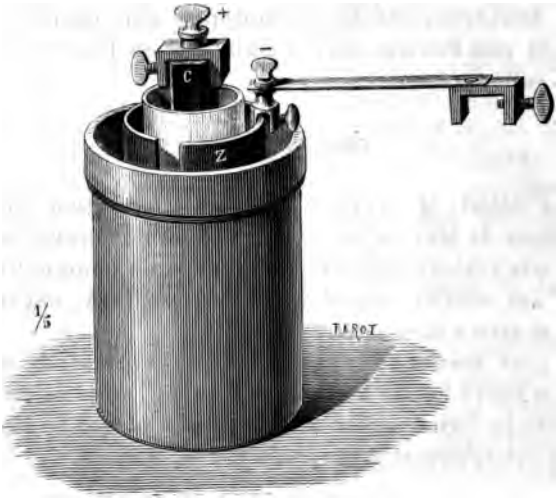

Fig. 42.

le mercure finit par les détacher l'une de l'autre. Mais aucune de ces dispositions ne doit être recommandée; il faut employer des zincs un peu plus hauts que le vase de grès, et y attacher une pince qu'on serre avec une vis à tête plate; cette manière de procéder a les avantages suivants :

1° Chaque fois qu'on monte la pile, on nettoie avec du papier émeri double zéro la partie de la presse qui est en contact avec le zinc (et seulement celle-là), c'est une opération très vite faite et qui garantit à l'opérateur un bon contact dans les points par où passe le courant;

2° Quand les zincs commencent à s'user par leur partie inférieure, après un certain nombre de fois qu'on a fait fonctionner la pile, on peut les retourner et mettre en bas la partie qui avait été d'abord en dehors du liquide. De cette manière

on arrive à user plus régulièrement et plus complètement les zincs, avant d'être obligé de les renouveler;

3° Les zincs ainsi réduits à un cylindre sans aucune pièce y attachée, sont plus faciles à emballer et exigent des caisses de transport moins grandes.

Le vase poreux se place au milieu du zinc et doit avoir à peu près la même hauteur; il doit être très poreux et permettre une facile communication des liquides qu'il sépare.

Le charbon enfin est un prisme à base quadrangulaire, taillé dans du charbon de cornue; il doit dépasser le vase poreux afin de donner prise à la pince qui, par son extrémité large, vient s'y attacher, tandis que l'extrémité étroite pince le zinc de l'élément suivant. Nous avons expliqué tout à l'heure les avantages de ces pinces; nous répéterons seulement ici que, chaque fois qu'on monte la pile, il faut nettoyer au papier émeri double zéro les faces de cette pince qui touchent au charbon pour assurer un bon contact.

Avant les pinces, on était obligé d'employer divers moyens plus ou moins défectueux pour attacher le rhéophore au charbon : tantôt on enfonçait un bouchon de cuivre légèrement conique dans un trou pratiqué au centre du charbon; tantôt on déposait du cuivre sur la tête du charbon et on soudait à ce cuivre galvanoplastique une bande de cuivre; tantôt on employait quelques-uns des autres procédés que nous avons indiqués dans la première partie de cet ouvrage.

Tous présentaient des inconvénients plus ou moins marqués, et nous n'hésitons pas à dire qu'il faut les rejeter et adopter exclusivement les pinces à vis qui sont, depuis bien des années déjà, employées par les personnes qui font le plus et le mieux la lumière électrique. Nous insistons sur cette recommandation, parce qu'il suffit d'un seul mauvais contact pour faire perdre une notable partie de son énergie à une pile de 50 à 60 éléments.

Amalgamation des zincs

Nous avons déjà dit plus haut qu'il est nécessaire d'amalgamer les zincs; si l'on néglige cette précaution avec des acides concentrés, la pile dégage des gaz chargés de vapeurs acides qui rendent la surveillance extrêmement pénible aux opérateurs et sont même nuisibles à la santé.

Nous avons également dit que l'amalgamation du zinc le rend plus électro-positif et que, par suite, elle augmente la force électromotrice des éléments ; c'est ce que l'inspection des tables à la fin du volume montre bien nettement.

Il est donc nécessaire de faire cette opération avec grand soin et la forme simple et régulière des zincs décrits plus haut s'y prête fort bien.

Pour qu'un zinc s'amalgame bien, il faut qu'il soit bien décapé ; voici comment nous conseillons de procéder :

Dans un seau ordinaire de bois, on met de l'eau acidulée au douzième, à une hauteur telle que les zincs qu'on y place debout passent un peu le niveau du liquide, afin qu'on puisse les prendre sans plonger les doigts dans l'acide. On met trois zincs à la fois dans le seau, afin que chacun reste dans l'eau à décaper le temps nécessaire à l'amalgamation des deux autres. On établit un roulement de la manière suivante : chaque fois qu'on enlève un zinc pour l'amalgamer, on le remplace dans le seau par un nouveau, afin qu'il y en ait toujours trois au décapage ; on a au préalable retourné les deux zincs qui étaient dans le seau pour que la partie laissée hors du liquide y baigne à son tour.

La cuvette à amalgamer proprement dite présente la forme d'une portion de cylindre ; elle est un peu plus longue que les zincs auxquels elle doit servir. Cette forme est la plus rationnelle, car c'est celle qui comporte l'emploi de la moindre quantité de mercure. On descend les zincs dans la cuvette, avec précaution, la fente tournée vers le bas, pour faciliter l'arrivée du mercure à l'intérieur du cylindre : puis on le fait tourner une ou deux fois avec lenteur pour bien assurer l'amalgamation de la surface tout entière. Au moment de retirer le zinc de la cuvette, on le penche légèrement pour faire écouler le mercure superflu ; on l'enlève ensuite en le tenant horizontalement et la fente en haut pour ne pas laisser tomber et perdre quelques gouttes de mercure qui pourraient autrement s'échaper de l'angle.

Enfin on place le zinc debout dans un baquet vide qui en peut contenir un grand nombre et au fond duquel on retrouve, après coup, une certaine quantité de mercure qui a coulé de chacun des zincs.

La cuvette à amalgamer est en fonte de fer émaillée ; elle a

ainsi à la fois toute la solidité et toute l'inaltérabilité nécessaires.

L'amalgamation des zincs doit être faite peu d'heures avant le moment de monter la pile, et refaite à nouveau chaque fois qu'on réemploie la pile, fût-ce à douze heures d'intervalle.

Le décapage demande un peu plus de temps quand les zincs ne sont pas neufs, et quand ils sont couverts de couches salines assez adhérentes qui restent des opérations antérieures.

Montage de la pile

Cette opération demande à être faite avec beaucoup de méthode s'il s'agit d'une pile de 50 à 60 éléments comme il convient de l'employer pour la lumière électrique.

Il faut placer les vases de grès à une petite distance les uns des autres, de manière qu'ils ne se touchent pas et que les pinces soient à bonne longueur pour établir la liaison ; il faut les mettre sur une seule ligne ou sur deux lignes, ou en cercle, si on dispose d'un emplacement suffisant; il faut éviter, autant que possible, de les mettre sur quatre rangées, parce que le remplissage et la vidange sont plus difficiles. Il faut, si possible, placer les éléments sur une table recouverte de carreaux de faïence comme il y en a souvent dans les laboratoires, ou mieux encore sur des baguettes de verre (comme le recommande M. Wigner) ; au pis-aller, on disposera les vases sur des planches en bois sec, et on évitera, si faire se peut, de les mettre sur le sol en plein air. On comprend, en effet, qu'il est utile de supprimer toutes les pertes ou communications anormales entre les éléments, comme il s'en produit si les vases sont humides, ou placés sur un sol humide, et s'ils se touchent les uns les autres. On a une preuve frappante de l'existence et de l'importance de ces pertes dans le fait suivant, qui se produit toutes les fois que les précautions d'isolement indiquées plus haut n'ont pas été prises : on éprouve une sensation douloureuse en touchant un seul des pôles de la pile, à cause du courant qui passe par le sol sur lequel on se tient.

Ces communications se produisent parce que les surfaces des vases et des supports se couvrent de vapeur d'eau et de vapeurs acides, qui se dégagent abondamment dans les éléments, tant à cause de la température élevée à laquelle ils se

maintiennent, qu'à cause de l'action chimique même qui s'y produit.

Les vases de grès une fois placés avec le soin que nous venons de dire, on y met les zincs, les vases poreux et les charbons qu'on a armés au préalable de leurs pinces respectives. On procède alors à l'attache des zincs, qu'on serre dans les pinces, de manière à former une chaîne continue commençant par un charbon (pôle positif de la pile), et finissant par un zinc (pôle négatif de la pile).

Il faut placer les pinces du côté opposé à l'opérateur, pour qu'il ne soit pas gêné par elles dans le travail du versement des liquides.

La première et la dernière pince portent une borne à leur partie supérieure, dans laquelle on serre les fils conducteurs qui aboutissent, d'autre part, aux appareils destinés à recevoir le courant.

La pile peut être ainsi montée sans inconvénient plusieurs heures avant le moment de s'en servir, puisqu'elle ne contient pas encore de liquides.

Chargement de la pile

Si les vases poreux sont neufs, il est utile de charger les éléments une heure ou deux avant le moment d'employer la pile, afin que les vases poreux aient le temps de se laisser pénétrer par les liquides.

Si, au contraire, les vases poreux ont déjà servi, ils ont retenu dans leurs pores des liquides acides, et il suffit de charger la pile une demi-heure ou même un quart d'heure avant de la faire fonctionner, surtout si on a besoin de la faire travailler plus de trois ou quatre heures.

Il importe que le chargement des vases se fasse dans le moindre temps possible, pour que les premiers chargés ne soient pas dans des conditions notablement différentes des derniers ; aussi faut-il prendre ses dispositions à l'avance et employer les moyens les plus expéditifs pour verser les liquides.

Il faut préparer l'eau acidulée dans un grand baquet, de manière à avoir le même liquide dans tous les vases extérieurs ;

on y verse trente-trois pots (1) d'eau pure et trois pots d'acide sulfurique du commerce à 66 degrés. On verse d'abord l'eau dans le baquet, et on y ajoute ensuite l'acide sulfurique lentement et en tournant de manière à rendre le mélange aussi homogène que possible ; ce mélange s'échauffe beaucoup, comme on sait ; si l'élévation de la température s'accuse comme trop forte, on arrête le versement de l'acide, et on agite le liquide du baquet avec un bâton de bois ou une baguette de verre, ou encore avec un des zincs amalgamés de la pile.

Le mélange peut être préparé sans inconvénient plusieurs heures d'avance ; mais il n'y a pas d'inconvénient non plus à l'employer avant son refroidissement, il y aurait plutôt avantage ; il importe seulement qu'il soit bien homogène, ou autrement dit bien mélangé.

En général, on puise le liquide dans le baquet avec une cruche, et on le verse dans un entonnoir qu'on tient à la main au-dessus des vases ; ce procédé est très fatigant pour l'opérateur, et il lui faut une grande attention pour verser le liquide jusqu'à un même niveau dans chaque vase. Aussi croyons-nous devoir recommander l'emploi d'un siphon en caoutchouc dans le genre de celui que nous avons décrit à propos de la pile Callaud (2). Le tube de caoutchouc est terminé à une de ses extrémités par un bout de tube de verre ou d'ébonite qui peut être aplati au bout pour pénétrer plus facilement dans les vases entre le zinc et la paroi. A l'autre bout du tube de caoutchouc, il est à propos de placer une *embouchure* d'ébonite qui soutient une forte rondelle de plomb ; grâce à ce poids, l'embouchure descend au fond du réservoir dans lequel le siphon prend le liquide pour le remplissage des éléments. Pour que l'écoulement se fasse sans trop de lenteur, il faut que le réservoir soit à un niveau de 1 mètre plus élevé environ que les éléments ; on tient le tube de caoutchouc à la main, tout près de son extrémité inférieure ; pour arrêter l'écoulement, on serre le tube entre les doigts ; pour obtenir l'écoulement, on

(1) Nous parlons ici des pots de grès ou vases extérieurs des éléments qu'on a en grand nombre sous la main.

(2) L'idée du siphon parait pour la première fois, croyons-nous, dans un mémoire de Georges Wigner, *Philosophical Magazine*, juin 1868, que nous avons traduit pour le *Journal des Télégraphes* (numéro du 15 juillet 1868).

n'a qu'à les desserrer. Ce système dispense d'un robinet, produit un arrêt instantané et permet de régler, à quelques millimètres près, le niveau du liquide dans les éléments.

On peut amorcer le siphon comme fait M. Bernier (entretien de la pile Callaud) :

On tient à la main les deux extrémités du siphon qui pend au-dessous ; puis avec une carafe on verse de l'eau dans l'*embouchure*, jusqu'à ce qu'elle apparaisse aux deux extrémités ; le siphon une fois plein, on renverse l'embouchure dans le réservoir à eau acidulée, on laisse couler dans un vase quelconque une certaine quantité de liquide pour purger le siphon de l'eau pure qu'il contient, et, dès lors, tout est prêt pour le versement du liquide ; on transporte, comme nous l'avons dit, le bec du siphon successivement au-dessus de chaque vase de grès, on laisse couler jusqu'à ce que le niveau voulu soit atteint, et on arrête, à quelques gouttes près, quand le vase est suffisamment chargé, en pinçant le caoutchouc. L'opération terminée, il faut rincer le tube, autant que possible avec de l'eau contenant un peu d'ammoniaque, moyennant quoi il pourra servir longtemps.

Pour verser l'acide nitrique, on peut faire usage d'un entonnoir et d'une bouteille ; on peut également employer un *vase florentin* (vase de verre pourvu d'un bec extérieur partant du bas et très semblable au bec d'une théière). On peut enfin employer le siphon en procédant comme nous l'avons dit pour l'eau acidulée ; mais, pour l'acide nitrique, nous recommanderions de préférence le mode d'amorçage indiqué par M. Wigner ; la quantité de liquide étant moindre, on le met dans un grand flacon bouché ; le bouchon est traversé par le tube du siphon qui va jusqu'au fond du liquide, et par un autre tube qui descend à peine et n'atteint pas le niveau supérieur de l'acide. En soufflant dans ce second tube, on pousse le liquide dans le siphon, et on l'amorce.

Par l'emploi du siphon, une personne seule peut charger 50 à 60 éléments en vingt ou vingt-cinq minutes.

Il peut être utile d'employer avec le siphon une pince comme celles des pipettes de Mohr, qui serrent le tube de caoutchouc d'une manière permanente, de manière que la pression des doigts est nécessaire pour laisser couler le liquide. Ce petit engin additionnel est particulièrement commode si, par suite d'un

accident quelconque, on est obligé d'interrompre le chargement : il maintient, en effet, le siphon amorcé sans qu'on ait aucune précaution à prendre.

La figure 42 *bis* représente le vide-touries de M. Laffery, qui peut être employé avec avantage au chargement des piles.

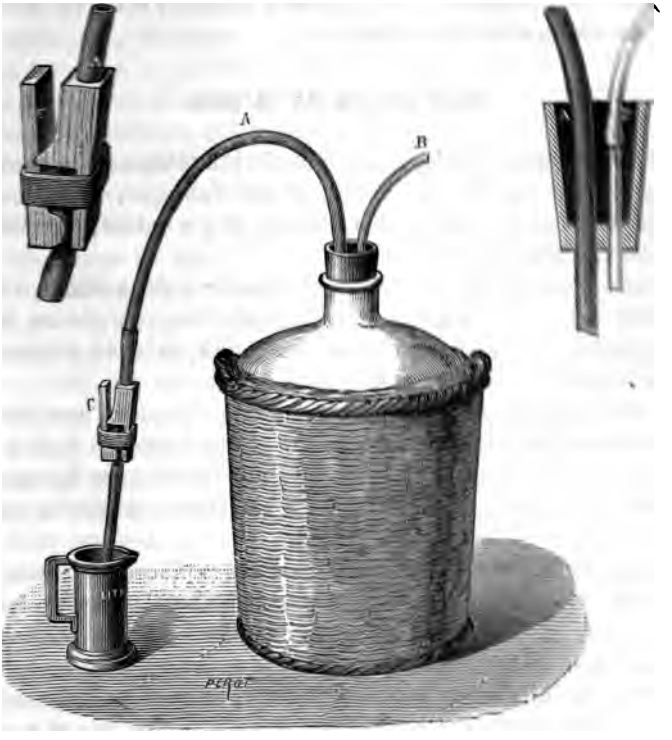

Fig. 42 *bis*.

Le bouchon spécial représenté à part, en coupe, à droite de la figure, est un bouchon de caoutchouc très conique et creux à l'intérieur ; cette disposition particulière permet de le placer sur tous les goulots de touries malgré leur diamètre inégal et les imperfections de leur forme.

Ce bouchon est traversé par le tube A qui sert à la vidange et le tube B qui sert à amorcer le premier en soufflant sur la surface du liquide.

Le robinet qui termine le tube A et qui est représenté à part, à gauche de la figure, est fermé à ressort par la jarretière de caoutchouc qui l'entoure ; on l'ouvre en pinçant entre les doigts à la partie supérieure en C. Il se referme de lui-même dès que la pression des doigts cesse de s'exercer.

Des appareils analogues sont employés dans tous les laboratoires dans lesquels on a des piles à monter ; nous les considérons comme indispensables.

Démontage de la pile

Cette opération finale a une grande influence sur le succès au point de vue de l'économie. Il est clair que, à partir du moment où la pile n'est plus utilisée, il y a intérêt à arrêter l'usure des zincs et des acides.

Il est d'autant plus nécessaire d'avoir une méthode très arrêtée à l'avance pour faire cette opération, qu'elle se fait quelquefois à une heure avancée de la nuit, avec un éclairage défectueux et après une soirée assez fatigante.

Il faut avoir, tout préparé à l'avance, un baquet d'eau claire dans lequel on jette les zincs et les pinces à pile ; si l'on a le temps, on peut enlever ensuite les zincs et les faire égoutter, mais il n'y a aucun inconvénient à les laisser passer la nuit dans l'eau, non plus qu'aux pinces.

Il faut ensuite enlever les charbons et les placer bien rangés dans une terrine *ad hoc* ; il vaut mieux ne pas les passer dans l'eau, mais, au contraire, les laisser imbibés d'acides ; ils n'en fonctionneront que mieux plus tard.

Il faut ensuite vider les vases poreux ; on met un entonnoir à la bouteille ou tourie destinée à recevoir l'acide, et on verse le contenu des vases poreux dans l'entonnoir ; c'est là la partie la plus pénible du travail, parce que des vapeurs très abondantes se dégagent, qui provoquent une toux très violente, si l'on ne prend pas de grandes précautions pour s'en tenir à l'écart.

Cela fait, la besogne urgente est terminée ; car, s'il y a intérêt à conserver l'acide nitrique, il est à peu près impossible de garder et d'utiliser l'eau acidulée à l'acide sulfurique, qui peut rester une nuit ou même davantage, dans les vases de grès sans inconvénient.

L'acide nitrique peut être utilisé, si la pile n'a fonctionné que trois heures ou environ. En le mélangeant avec de l'acide neuf, on peut l'employer encore une fois dans la même pile pour la même durée ; mais il vaut mieux encore vendre cet acide à certains industriels qui l'utilisent comme mordant et qui n'ont pas besoin d'acide neuf.

Pour terminer, il faut encore jeter l'eau acidulée et vider complètement les vases, — sécher les zincs après les avoir fait bien égoutter, — sécher les pinces à pile en les mettant dans une boîte avec de la sciure de bois — et enfin vider les baquets et autres ustensiles qu'on a mis en œuvre.

Il est fort difficile, dans une opération aussi longue, et à moins d'en avoir une très grande habitude, de ne pas se brûler le bout des doigts avec les acides : aussi doit-on recommander de faire usage de gants de caoutchouc pendant tout le travail.

Il est utile également d'avoir à sa portée un peu d'ammoniaque pour y plonger la main en cas d'accident ou pour en mettre sur une tache qu'on se serait faite à ses vêtements.

On voit, en somme, que l'emploi d'une grande pile de Bunsen ou de Grove entraîne un travail long et pénible, surtout s'il se fait impromptu dans un endroit nouveau, beaucoup moins s'il se fait dans un laboratoire *ad hoc* où l'on a tout sous la main de longue date, et où la même opération a déjà été faite souvent.

Quand on fait l'opération dans une chambre, il faut absolument prendre ses dispositions pour un entraînement rapide des vapeurs acides ; sans cela il serait impossible d'achever le chargement et même de pénétrer dans la pièce.

Quelques personnes préfèrent faire usage d'un appareil respiratoire comme celui de M. Gallibert, au moyen duquel on peut séjourner dans un espace rempli de gaz dangereux sans aucune incommodité.

Pour que les zincs se conservent bien dans l'intervalle, souvent fort long, des expériences, il faut les sécher soigneusement et les placer debout les uns au-dessus des autres, ne se touchant que par quelques points de contact. Quant aux vases poreux et aux charbons, il n'y a, comme nous l'avons dit, aucun avantage à les rincer, mais plutôt à les laisser imbibés des acides de la pile qui les rendront plus conducteurs dès le début, lors de leur emploi ultérieur.

Composition des liquides

Nous avons dit d'une manière générale qu'on met de l'eau acidulée à l'acide sulfurique avec le zinc et de l'acide nitrique avec le charbon; mais chaque opérateur a son liquide à lui et quelques-unes de ces formules méritent d'être discutées.

Pour l'acide sulfurique, nous avons déjà dit, dans la première partie, que le mélange le plus conducteur est celui qui a pour densité 1,215, et qui se compose de 30 parties d'acide monohydraté et de 70 d'eau, et que nulle part on n'emploie cette liqueur trop concentrée. En général, on fait usage de liquides contenant de 8 à 12 parties en poids d'acide sulfurique pour 100 de mélange, et dont la conductibilité ne s'écarte pas beaucoup du maximum. En pratique, les poids étant moins faciles à apprécier que les volumes, on est conduit à employer les mélanges suivants : 1 volume d'acide pour 6 d'eau (Wigner), ou 3 volumes d'acide à 66° pour 33 volumes d'eau, suivant les habitudes françaises.

La force électromotrice diminue (en même temps que la résistance augmente), quand la proportion d'eau augmente à partir de la densité 1,215, comme on le verra par le tableau des expériences de M. Poggendorff.

En général, on emploie dans les vases poreux de l'acide nitrique du commerce marquant 40° au pèse-acides; la force électromotrice de la pile diminue notablement avec la densité de l'acide nitrique.

Quelques personnes, M. Wigner (1) notamment, remplacent l'acide nitrique par un mélange de 2 parties en poids d'acide nitrique (1,360 poids spécifique) et de 5 d'acide sulfurique (1,845 poids sp.) Il augmente la proportion d'acide nitrique jusqu'à 3 1/2 parties, si la pile doit fonctionner plus de quatre ou cinq heures.

Il est vrai que les expériences de M. Wigner ont toujours porté sur la pile de Grove, seule employée en Angleterre; mais il paraît certain que les résultats qu'il a obtenus le seraient également avec des piles à charbon.

L'économie qui résulte de l'emploi du mélange de Wigner

(1) *Philosophical Magazine.* Juin 1868.

est évidente, car l'acide sulfurique coûte beaucoup moins cher que le nitrique.

M. Leroux (1) a étudié cette question dès 1853 et il expose ainsi les faits qu'il a dégagés de ses expériences :

« On peut économiser très notablement la dépense d'acide « azotique dans la pile Bunsen en lui substituant de l'acide « sulfurique concentré, auquel on a ajouté 1 ou 2 vingtiè- « mes d'acide azotique. L'acide sulfurique agit évidemment

Fig. 43.

« comme déshydratant et amène l'acide nitrique à un état « dans lequel sa décomposition est plus facile que lorsqu'il se « trouve en présence d'une grande quantité d'eau.

« L'acide sulfurique pouvant déshydrater d'une manière con- « venable son volume environ d'acide azotique du commerce, « qu'on y ajoute successivement, on peut, avec son aide, utili- « ser presque complètement une quantité donnée d'acide « nitrique, qui, employée seule, à la manière ordinaire, devra « être rejetée longtemps avant d'être épuisée complètement. »

Modèle allemand

A l'origine, M. Bunsen avait placé le charbon dans la cellule extérieure et lui avait donné la forme d'un cylindre creux dans

(1) *Comptes rendus*, 1853, tome XXXVII, page 588.

lequel se plaçait le vase poreux. Le zinc amalgamé était dans la cellule intérieure avec l'eau acidulée. Cette forme a été conservée en Allemagne et abandonnée en France.

Les figures 43, 44 et 45, copiées dans le grand ouvrage de

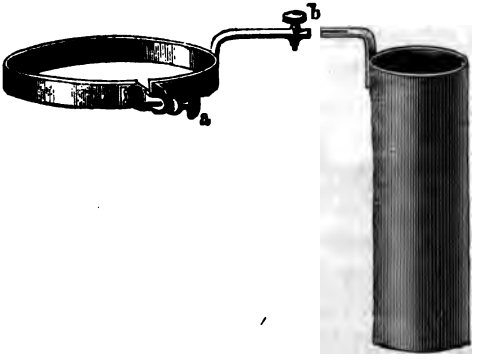

Fig. 44.

Fig. 45.

Wiedemann, représentent l'élément proprement dit de Bunsen, avec un zinc cylindrique creux (zinc laminé). Le vase de verre est rétréci à l'embouchure pour que l'évaporation de l'acide nitrique soit moins rapide.

Quelquefois, au cylindre de zinc creux, on substitue un cylindre plein de zinc fondu. M. Siemens, enfin, préfère un zinc également fondu dont la section est une croix.

Le zinc plein paraît avoir l'inconvénient de trop réduire l'espace occupé par l'acide sulfurique étendu et, par consé-

quent, la quantité de cet acide; les deux autres dispositions semblent préférables.

On peut se demander quelle est la meilleure, de la disposition employée en Allemagne ou de celle adoptée en France ?

Le modèle allemand contient plus d'acide nitrique, et cela peut avoir pour effet d'augmenter et de prolonger la constance de l'élément. A cela près, nous croyons que le modèle français mérite la préférence ; parce que, dans l'autre, le charbon est plus coûteux, les attaches aussi plus coûteuses, le zinc moins commode à amalgamer à cause de la queue de cuivre qui y est soudée, et la dépense à faire en acide plus grande.

Modèle Faure

Les ouvrages anglais signalent un modèle de pile à charbon, fort intéressant, dû à M. Faure. Nous avons reçu de l'auteur lui-même des renseignements qui nous permettent d'en faire comprendre tous les mérites.

L'électrode de charbon a la forme d'une bouteille fermée par un bouchon également de charbon. Cette bouteille joue à la fois le rôle d'électrode et de vase poreux; on y introduit l'acide nitrique. Le gaz qui s'en dégage a pour effet de pousser le liquide dans les pores du charbon où il produit la dépolarisation.

Les bouteilles de charbon en question sont faites avec de la plombagine et de l'argile, comme les creusets réfractaires. Le bouchon est en charbon de cornue; on y soude l'attache, ou rhéophore de cuivre rouge, après l'avoir plongée dans la paraffine fondue pour empêcher l'action corrosive de l'acide sur le métal au point de contact.

Cette disposition a une importance beaucoup plus grande qu'on ne croirait au premier abord. Pour l'établir, il faut examiner de plus près que nous ne l'avons fait jusqu'ici, ce qui se passe dans la pile Bunsen ordinaire.

L'action de l'hydrogène sur l'acide nitrique AzO^5 le réduit en bioxyde d'azote AzO^2. Ce gaz se forme dans le vase poreux et traverse l'acide nitrique concentré pour se dégager dans l'air. Dans ce parcours, le bioxyde d'azote agit sur l'acide azotique et le transforme en acide hypoazotique

$$AzO^2 + 2\,AzO^5 = AzO^4 + 2\,AzO^4$$

Ainsi, pour un équivalent d'acide nitrique réduit en bioxyde d'azote par l'action directe de la pile, il y a trois équivalents d'acide nitrique détruits et transformés en acide hypoazotique. Et pour chaque équivalent d'oxygène appliqué à la dépolarisation, il y a un équivalent d'acide nitrique détruit.

D'ailleurs, le dégagement des gaz dans la pile Bunsen entraîne une certaine quantité d'acide nitrique qui se trouve absolument perdue.

Les choses se passent autrement dans la pile Faure; l'inventeur a constaté qu'il ne se forme que du bioxyde d'azote dans sa bouteille; il a recueilli, en effet, ce gaz dans une éprouvette ; il l'a trouvé incolore, et il lui a suffi d'y ajouter de l'air pour y déterminer la formation de vapeurs rutilantes. On est donc fondé à dire que chaque équivalent d'acide nitrique décomposé fournit trois équivalents d'oxygène à la dépolarisation, et que, par conséquent, cet acide est beaucoup mieux utilisé que dans la pile Bunsen ouverte.

Grâce à l'emploi avantageux qui s'y fait de l'acide nitrique, cette pile (avec une bouteille d'un quart de litre de capacité) peut maintenir un fil de platine au rouge blanc pendant dix heures consécutives.

Il paraît, d'ailleurs, que la force électromotrice est seulement les neuf dixièmes de celle de Grove.

Force électromotrice et résistance des piles à acide nitrique

Tous les physiciens sont d'accord que la pile Bunsen a une force électromotrice un peu moindre que celle de Grove ; la différence est fort petite.

Quant à celle de Grove, elle varie avec la concentration des acides de 1,812 à 1,512, comme il résulte d'expériences de M. Poggendorff.

Quant à la résistance, elle est très faible ; et, si l'on prend pour terme de comparaison une pile Daniell, on trouve que la résistance varie de 4 à 10 ohms, et, pour le Grove, elle est inférieure à 1/4 d'ohm, du moins au début. Au bout de quelques heures, la résistance se trouve beaucoup augmentée; mais, si les liquides n'ont plus la même composition, on ne

peut plus considérer la pile comme pile de Grove. Nous l'avons d'ailleurs déjà dit plusieurs fois : la résistance des éléments est tellement variable, qu'on ne peut donner à cet égard aucune indication précise. On peut seulement donner une idée générale de la valeur de cette résistance pour chaque type d'élément et remarquer, par exemple, que si l'on veut remplacer des couples de Bunsen par des Daniell, il est facile d'obtenir la même force électromotrice en doublant le nombre des éléments ; mais il est beaucoup plus difficile d'obtenir une résistance aussi faible. Il faut pour cela employer des électrodes d'une très grande surface et les placer très près l'une de l'autre. C'est là ce qu'a fait M. Carré, comme nous l'avons montré au chapitre II ; il remplaçait trois éléments Bunsen par cinq Daniell.

Pile de Maynooth ou de Callan

On peut remplacer le charbon des piles Bunsen par du fer sans diminuer sensiblement la force électromotrice ; on peut composer la pile de la manière suivante :

Un pot de fonte de fer reçoit un vase poreux dans lequel on met le zinc amalgamé et l'acide sulfurique au dixième ; dans la cellule extérieure, on met de l'acide nitro-sulfurique, c'est-à-dire un mélange de trois parties en poids d'acide nitrique et une d'acide sulfurique. La fonte sert à la fois d'électrode négative ou conductrice et de vase extérieur pour la pile.

Les avantages de cette disposition sont évidents ; les personnes qui ont fait usage de cette pile en sont très satisfaites, et nous ne savons absolument pas pourquoi on l'emploie aussi peu.

Le rôle du fer dans cette circonstance a donné lieu à des recherches nombreuses et intéressantes, dans le détail desquelles nous ne pouvons pas entrer ; on dit que le fer est constitué à l'*état passif* par le contact avec l'acide nitrique concentré.

On emploie en Autriche, sous le nom de pile de Callan, une pile qui ne diffère de la précédente que par la forme. Le zinc est placé en dehors du vase poreux dans un grand vase de grès ; l'autre électrode est formée par une pièce de fonte de

fer, dont la section est une croix de Saint-André, et à la partie supérieure de laquelle se trouve une vis à tête plate destinée à attacher le conducteur.

Expériences de Daniell sur l'étendue et la place des électrodes

Nous avons expliqué, à propos des piles à un seul liquide, l'intérêt qu'il y a à donner une plus grande surface à l'électrode conductrice qu'à l'autre. Les raisons que nous avons données ne s'appliquent pas aux piles complètement dépolarisées, comme celles de Daniell et de Grove; mais nous pouvons même affirmer que, pour ces piles, il est tout à fait indifférent de développer l'une ou l'autre électrode et de réduire l'autre ; nous voulons dire que les raisons qui doivent guider dans la disposition à donner à la pile sont purement d'économie ou de commodité pratique, et que la force électromotrice est la même dans les deux cas.

Daniell (1) a fait à ce sujet des expériences qui sont très concluantes ; il a construit deux éléments Grove de dimensions identiques : dans le premier, l'électrode soluble était formée d'un gros fil de zinc, le platine avait la forme d'un cylindre enveloppant le vase poreux, cylindrique également; dans le second, les formes restant les mêmes, le platine était mis au centre et le zinc à l'extérieur. L'intensité mesurée se trouva sensiblement la même.

Cette expérience montre que non seulement la force électromotrice, mais même la résistance étaient les mêmes dans les deux cas.

Daniell répéta cette expérience en diminuant le diamètre du cylindre extérieur sans changer sa hauteur, et trouva la même intensité que dans le premier cas.

D'où cette conclusion très curieuse : que la résistance intérieure de l'élément ne change pas quand ses parties, disposées concentriquement et, l'électrode centrale étant réduite à un fil, le diamètre du cylindre, qui forme l'électrode extérieure, change seul. La raison bien simple de ce fait qui peut surprendre au premier abord, c'est que, si la distance des élec-

(1) Daniell, ouvrage cité, nº 726.

trodes augmente, la section moyenne du liquide augmente juste dans la même proportion.

Si l'on prend la peine d'y regarder de près, on verra que cette règle cesse d'être vraie quand l'électrode centrale a une dimension un peu grande; dans ce cas, qui est celui de la pratique, il y a toujours intérêt à rapprocher les deux électrodes, et, notamment, à augmenter la dimension de celle qui est à l'intérieur du vase poreux.

Pile à acide chlorique

M. Félix Le Blanc a fait, dans une série d'expériences très heureusement variées, l'essai d'une pile à l'acide chlorique. « Cet acide en dissolution, même étendue, dit-il, fournit des résultats relativement énergiques et qui s'accroissent avec le degré de concentration de l'acide. »

Quoique cette pile ne puisse jamais être utilisée dans la pratique, nous la signalons pour bien montrer qu'il est possible de faire des éléments sur le modèle de ceux de Grove ou de Bunsen.

Pile à acide chromique

On désigne sous ce nom, quelquefois, la pile dans laquelle le dépolarisant est un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, et que nous décrivons plus loin avec détails. Si l'on a jamais employé l'acide chromique libre, ce n'a été que dans des expériences scientifiques ; on ne peut pas y songer pour les applications pratiques.

Piles à acides divers

M. Félix Le Blanc (1) a constaté que l'acide chlorhydrique n'a aucune qualité dépolarisante, ce que l'on comprend bien, puisque l'hydrogène est sans action sur cet acide.

(1) *Comptes Rendus*, tome LXXIII, page 904, 1871.

Le même chimiste a constaté que l'eau régale (méla d'acides nitrique et chlorhydrique) a, au contraire, une ac très marquée ; ce que l'on comprend encore, puisque l' régale est un oxydant très énergique, très propre à absoı l'hydrogène.

TROISIÈME SÉRIE

CHAPITRE VII

PILES A OXYDES

Pile au peroxyde de plomb. — Piles au peroxyde de manganèse. — Pile Leclanché. — Avantages. — Détails de construction et d'usage. — Pile renversée. — Pile modifiée par Tyer. — Pile à mélange aggloméré. — Pile de Clarke et Muirhead. — Force électromotrice et polarisation. — Action chimique. — Affaiblissement de la pile Leclanché. — Durée pratique.

Nous venons de voir que les acides oxygénés, placés autour de l'électrode conductrice, peuvent la dépolariser en se décomposant et oxydant l'hydrogène pour former de l'eau.

On peut obtenir des résultats analogues en employant des oxydes, comme, notamment, le peroxyde de plomb et le bioxyde de manganèse.

Tout oxyde facile à décomposer, le bioxyde d'hydrogène, le bioxyde d'argent, l'oxyde de mercure donneraient beaucoup d'énergie aux piles dans la composition desquelles on les ferait entrer ; mais l'instabilité du bioxyde d'hydrogène, comme le prix des autres, ne permettent pas d'employer ces substances en pratique.

PILE AU PEROXYDE DE PLOMB

M. De La Rive a construit, il y a trente ans environ, une pile dont la dépolarisation était obtenue par le peroxyde de plomb ; il le mettait dans un vase poreux autour d'une lame de pla-

tine, et obtenait ainsi une pile d'une force électromotrice supérieure à celle de la pile Bunsen. Nous pensons qu'une lame de plomb ou de charbon aurait valu tout autant qu'une lame de platine; elle aurait beaucoup moins coûté.

Nous ne savons pas malheureusement si la dépolarisation était complète; mais nous pensons que, en employant du minium ordinaire et en le mélangeant avec des fragments de charbon, comme nous l'avons recommandé plusieurs fois dans ce qui précède, on arriverait à constituer une pile assez économique et très satisfaisante.

Il faut remarquer, cependant, que, si l'on emploie en même temps de l'acide sulfurique avec le zinc, il se formera du sulfate de plomb, qui, à cause de son insolubilité, pourra gêner l'action ultérieure. Ceci nous amène à remarquer que les avantages d'une pile Daniell tiennent en partie à la solubilité très grande des sels qui y prennent naissance (le sulfate de zinc) ; quoi qu'on fasse et à quelque point de vue qu'on se place, on est toujours conduit à prendre la pile à sulfate de cuivre de Daniell comme modèle.

PILES AU PEROXYDE DE MANGANÈSE

Dès la même époque, M. De La Rive (1) avait fait une pile analogue à la précédente en substituant le peroxyde de manganèse au peroxyde de plomb. Il avait trouvé que la pile ainsi réalisée était inférieure à la précédente.

Il est certain, en effet, que la pile au manganèse devait avoir une force électromotrice inférieure à celle au peroxyde de plomb et que la dépolarisation en était très incomplète. Quoi qu'il en fût, cette pile était complètement oubliée quand M. Leclanché commença ses travaux, qui aboutirent à la production d'une des piles les plus répandues aujourd'hui et l'une des meilleures qu'on puisse employer dans certains cas.

Pile Leclanché

L'élément Leclanché est représenté par la figure 46. Le vase extérieur de verre est carré ; cette forme présente l'avantage

(1) De La Rive, *Traité d'électricité*, tome II, p. 260. Paris, 1856.

notable que, dans une boîte de grandeur moindre, on peut faire tenir un même nombre d'éléments contenant la même quantité de liquide ; en d'autres termes, on réalise ainsi une pile moins encombrante. Ce vase présente un étranglement ou goulot qui est à peu près de même diamètre que le vase poreux ; d'où il résulte que le vase est presque bouché, ce qui diminue l'évaporation possible du liquide. Enfin, cet étrangle-

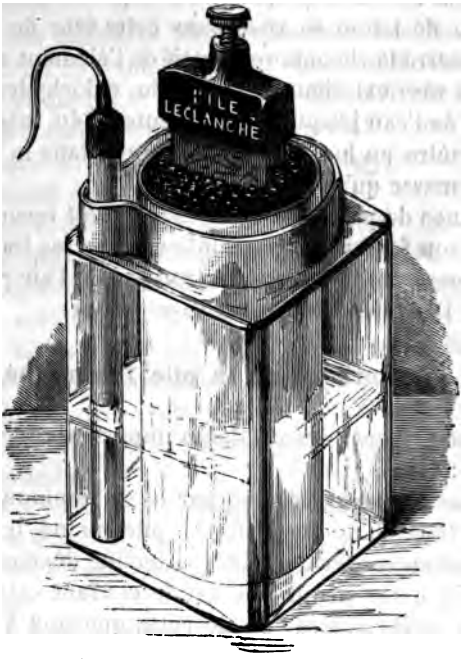

Fig. 46.

ment présente un bec qui sert à faire entrer ou sortir le zinc, et qui est commode aussi quand on veut vider le liquide contenu dans le vase.

L'électrode soluble est formée d'une simple tige ou crayon de zinc cylindrique de 1 centimètre de diamètre ; à la partie supérieure de ce bâton de zinc est percé un petit trou central dans lequel s'engage et se soude un fil de fer galvanisé, c'est-à-dire zingué. Ce rhéophore est à la fois flexible et soluble ; on peut l'enrouler en spirale cylindrique ou, comme on dit, en bou-

din; on lui donne ainsi une élasticité qui est souvent commode.

Le vase poreux a, comme nous l'avons dit, à peu près le diamètre du goulot du vase extérieur; il contient en quantités à peu près égales du peroxyde de manganèse et du charbon de cornue. Au centre de cette masse est une plaque de charbon surmontée d'une tête de plomb moulée dans une lingotière, comme nous l'avons expliqué dans de précédentes occasions; un bouton de laiton se visse dans cette tête de métal, sous lequel on serre le rhéophore négatif de l'élément suivant.

Dans le vase extérieur, on met du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'eau jusqu'à moitié hauteur du vase poreux; le liquide pénètre au bout de peu de temps dans le vase poreux et dans la masse qu'il contient.

Le mélange de peroxyde et de charbon est recouvert de cire ou d'arcanson fondu, qui le maintient dans les transports. On ménage dans cette enveloppe un trou par où l'air peut s'échapper quand l'eau pénètre dans le vase poreux.

Avantages de la pile Leclanché

Cette pile présente des avantages importants que nous allons énumérer :

1° Le zinc n'est pas attaqué par le sel ammoniac; il n'y a aucune action chimique dans la pile quand le circuit est ouvert; en d'autres termes, il n'y a aucune dépense matérielle quand il n'y a pas de production de courant extérieur. Nous avons déjà parlé avec détail de cette question à propos des piles au sel ammoniac (à un seul liquide). Nous ne répéterons pas ce que nous avons dit alors; nous dirons seulement qu'au point de vue pratique, cette particularité constitue une supériorité incontestable de la pile Leclanché sur celle de Daniell;

2° Grâce à l'action dépolarisante du bioxyde de manganèse, la force électromotrice de l'élément est égale à 1,38 (le couple Daniell étant pris pour unité, — nombre donné par M. Leclanché). En fait, un certain nombre d'éléments Daniell ont pu toujours être remplacés, pour la télégraphie et les applications analogues, par un nombre moindre de couples au bioxyde de manganèse. M. Leclanché dit que 24 de ses éléments peuvent remplacer 40 Daniell; au Chemin de fer de

l'Ouest, le rapport admis à l'époque du changement était de 17 à 24, bien peu différent de celui indiqué par l'inventeur ;

3° La pile n'a qu'une résistance relativement faible ; cela tient à ce que le bioxyde de manganèse est bon conducteur, à ce que le charbon l'est également, et à ce que l'électrode conductrice a une masse considérable. Dans le modèle qui a des vases poreux de 14 centimètres de haut, la résistance est entre 5 1/2 et 6 unités.

A dimensions égales, la pile Leclanché a une moindre résistance que celle de Daniell, et c'est là encore une supériorité.

Il est évident que, si le zinc, au lieu d'être réduit à un bâton ou crayon de 1 centimètre de diamètre, était formé d'une surface cylindrique enveloppant le vase poreux, suivant la disposition habituelle des piles, la résistance de l'élément serait encore moindre. On peut remarquer que, la consommation du zinc étant nulle, lorsque le circuit est ouvert, il n'y a pas grand inconvénient à augmenter la surface du zinc. Par conséquent, on aurait le moyen de réduire encore la résistance de l'élément Leclanché, s'il y avait à cela quelque intérêt particulier dans un cas déterminé.

Nous ferons connaître plus loin les raisons qui ont pu déterminer M. Leclanché dans le choix des dimensions à donner à l'électrode soluble;

4° La pile ne contient pas de substances vénéneuses, ne répand pas de vapeurs acides, ni d'odeur appréciable ;

5° Les matières qui entrent dans sa composition sont d'un prix peu élevé;

6° La pile résiste à un froid très intense sans geler et par conséquent, sans cesser de fonctionner.

M. Lartigue (1) a fait l'expérience suivante : il a préparé un mélange réfrigérant dont la température s'est abaissée jusqu'à 25° ; il l'a placé autour d'un élément Leclanché dans lequel le thermomètre a fini par marquer — 16°, sans que le mouvement d'une sonnerie trembleuse sur laquelle agissait le courant se fût ralenti d'une manière appréciable. L'élément a été agité ou laissé en repos et, dans l'un et l'autre cas, n'a marqué ni affaiblissement sensible (avec ce moyen sommaire de comparaison), ni tendance à geler.

(1) Expérience faite au service télégraphique du Chemin de fer du Nord en décembre 1874.

Cette pile présente à ce point de vue encore un avantage notable sur la pile Daniell, qui gèle en France dans les hivers un peu rigoureux; l'expérience directe montre qu'une solution saturée de sulfate de cuivre se congèle à — 5°; une solution concentrée de sulfate de zinc, à — 7°.

Une publication de M. Leclanché (1) établit que la résistance de son élément varie de 2,3 unités à 4,22 en passant de la température de + 10° à — 18°, tandis que la pile Daniell passe de 8,35 unités à + 10°
à 12,58 — à 0°
et à 14,00 — à — 4°

Si la température s'abaisse encore, à —6°, les liquides deviennent pâteux, et vers — 20° la résistance atteint 200 unités.

Ce qui précède autorise à dire que la pile Leclanché ne gèlera jamais dans nos climats, et qu'elle devrait être préférée à toute autre dans les pays froids, dans le nord de la Russie, en Suède et en Norvège, au Canada, etc.;

7° Ces avantages ont dans la pratique une importance très grande; ils expliquent le succès de cette pile, qui est l'une des plus employées aujourd'hui, dans les services télégraphiques, dans l'usage des sonneries domestiques et dans les applications analogues de l'électricité.

Ces éléments peuvent être préparés longtemps à l'avance et conservés indéfiniment en magasin, avant qu'on y mette le liquide, pour être employés d'une minute à l'autre.

Une fois montés, ils peuvent être laissés à eux-mêmes pendant de longues périodes de temps, sans qu'il y ait beaucoup d'évaporation, et sans qu'il y ait aucune consommation des substances y contenues. Leur forme les rend assez propres à être transportés et peut, d'ailleurs, être modifiée, comme on le verra, pour réaliser une pile complètement close. On est dispensé de tous soins d'entretien, du moins pendant des mois entiers, plus ou moins, bien entendu, suivant l'activité du travail qu'on a à faire.

L'élément fournit un courant plus intense que le couple de Daniell de même grandeur et presque aussi intense que le couple de Marié Davy.

Il faut seulement se garder d'employer cette pile aux usages

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 18 décembre 1876, vol. LXXXIII, page 1238.

auxquels elle n'est pas propre, c'est-à-dire dans tous les cas où l'on a besoin d'un courant continu et d'une quantité d'électricité considérable; nous reviendrons sur ce point.

Détails de construction et d'usage

1° Nous avons eu occasion de dire que le zinc fondu est d'un emploi désavantageux dans toutes les piles, que le zinc laminé valait mieux; nous ajouterons ici que le zinc tiré à la filière est encore meilleur, parce qu'il est plus dense et que tous ses pores sont plus serrés. Avec le zinc laminé, on voit souvent des écailles se détacher de l'électrode, ce qui dénote une attaque irrégulière du métal par les liquides. Le zinc tiré se comporte mieux, sans doute parce qu'il est plus homogène.

Nous avons expliqué longuement pourquoi, dans les piles à un seul liquide, il convient, pour diminuer la polarisation, de donner beaucoup plus de surface à l'électrode conductrice qu'à l'électrode soluble; les mêmes raisons s'appliquent aux piles à dépolarisation incomplète, comme la pile Leclanché; on voit donc comment l'inventeur a été conduit à réduire à un simple bâton l'électrode, de zinc. Nous reviendrons d'ailleurs sur la question de la dimension de l'électrode, qui est assez délicate.

2° Voici en quels termes M. Leclanché recommande l'amalgamation du zinc :

« Dans cette espèce de pile, où il n'entre aucun acide, on « devrait théoriquement pouvoir employer les zincs non amal- « gamés; mais, pendant que la pile fonctionne, l'attaque du « zinc détermine à sa surface une multitude d'aspérités qui « deviennent le siège de cristallisations salines lorsqu'il y a « des variations de température, tandis que, grâce à l'amalga- « mation, on a constamment une surface dépourvue de cris- « taux : ils tombent au fond du vase et ne diminuent pas la « surface conductrice du zinc. »

3° Il est important d'employer du sel ammoniac aussi pur que possible; celui purifié par sublimation est le meilleur, mais il est un peu cher. On peut en trouver de bon qui n'ait pas passé par cette épuration; il faut prendre garde qu'on le concentre quelquefois dans des cuves de plomb; il contient alors quelques centièmes de chlorure ou de sulfate de plomb. Cela suffit à faire perdre le principal avantage de la pile; il se fait

bientôt un couple local (zinc-plomb) qui produit une usure constante et assez rapide du zinc et du sel ammoniac.

4° Il est convenable d'employer une dissolution concentrée; et il n'y a pas même d'inconvénient à mettre un petit excès de sel dans le vase; il se dissoudra au fur et à mesure de la consommation par l'action de la pile.

Il se forme par l'action de la pile des sels, notamment l'oxychlorure de zinc qui est plus soluble dans une solution saturée de sel ammoniac que dans une solution plus étendue; il y a donc intérêt à employer une solution saturée et à ne pas la laisser trop s'appauvrir; on comprend, en effet, que, si des cristaux d'oxychlorure s'attachent sur le zinc, sa surface active est réduite, et la résistance de la pile augmentée; la pile pourrait être ainsi amenée à n'avoir plus qu'une très faible intensité. D'autre part, si l'on ajoute un grand excès de sel ammoniac, on arrive au même résultat; ce sel cristallise sur la surface du zinc et la résistance de la pile devient considérable (1). Cette observation a une grande importance pratique, parce que les employés peu instruits sont portés à attribuer à la pile tous les défauts qui se produisent dans les buraux télégraphiques, et dont ils ne démêlent pas la cause; ils croient que la pile est affaiblie, et croient lui rendre de l'énergie en ajoutant du sel ammoniac dans les éléments; en réalité, ils créent le défaut qu'ils prétendent corriger.

5° La qualité du bioxyde de manganèse est importante aussi; celui qui donne le meilleur résultat est le *manganèse aiguillé*, et spécialement celui qu'on tire de Giessen (Allemagne) : « Il « est cristallisé, soyeux, et présente un éclat graphitoïde très « marqué; s'il joint à ces caractères une certaine dureté, il « possédera le pouvoir conducteur le plus considérable. Pour « l'employer, on commence par enlever la gangue, on le con- « casse en grains grossiers, on tamise pour enlever la poudre « et l'on y ajoute un volume égal de charbon concassé. » Le mélange ainsi obtenu conduit bien l'électricité.

Le bioxyde de manganèse est désigné par les minéralogistes sous le nom de pyrolusite.

6° Il est très important de ne pas employer le bioxyde de

(1) Il ne peut y avoir de doute sur cette manière d'expliquer les faits; car, si l'on gratte les zincs, on diminue la résistance et on ramène l'intensité à sa valeur normale.

manganèse en poudre; M. Leclanché a fait des expériences desquelles il résulte que la polarisation serait environ cinq fois plus grande, toutes choses égales d'ailleurs, pour un élément monté avec de la poudre fine, que pour un élément construit suivant les indications précédentes avec des grains d'un certain volume.

7° La résistance de la poudre fine atteint 150 ou 200 unités, elle est plus considérable que celle du liquide qui humecte la masse; par suite, l'hydrogène, au lieu de se répartir sur toute la masse, se rend directement sur la plaque de charbon et n'est pas absorbé. Au contraire, la résistance de la poudre grossière est entre 12 et 15 unités; elle est inférieure à celle du liquide de la pile, et, par conséquent, l'hydrogène est distribué et absorbé dans toute la masse. Cette ingénieuse explication, donnée par M. Leclanché, est admise par M. Gaugain, qui a vérifié la supériorité du mélange en grains grossiers sur la poudre fine.

8° Il y a avantage à employer des diaphragmes très poreux, pour que l'action commence immédiatement après qu'on a versé le liquide dans l'élément.

La qualité des vases poreux a aussi une grande importance; il paraît que les vases de Wedgwood, qui sont excellents pour les autres piles, n'ont rien valu pour la pile Leclanché; on a eu en Angleterre (1) des ennuis sans nombre avec des vases poreux qui s'écaillaient et éclataient par la solidification du chlorure double de zinc et d'ammonium, comme les tuyaux de conduite éclatent par la gelée. Nous n'insisterons pas sur ce point, parce que, en France et en Allemagne, on n'a jamais eu d'embarras de ce genre.

Différentes formes de la pile Leclanché

PILE RENVERSÉE

On désigne, par ce nom abrégé, la pile dans laquelle le zinc occupe le centre, contenu dans un vase poreux, entouré du mélange de pyrolusite et de charbon. Cette disposition augmente la quantité de manganèse par rapport au zinc, et c'est là ce qui a conduit à l'essayer. Nul doute que la pile ainsi disposée ne soit plus lente à se polariser.

(1) *Journal of Soc. of Telegraph Engineers*, 1876, vol. IV, p. 133. Mémoire de M. Sivewright.

Mais le volume du liquide est beaucoup diminué par rapport à la forme originaire, ce qui est un inconvénient grave; car on est ainsi obligé de le renouveler assez souvent, et une grande partie des avantages de la pile disparaissent. Dans la pile ordinaire, il y a une quantité de manganèse correspondante à l'usure de deux zincs et de deux charges de sel ammoniac; dans la pile renversée il y en a peut-être pour répondre à six ou huit zincs et à vingt charges de sel ammoniac; c'est une disproportion évidente.

Par ces motifs, la pile dite renversée ne s'est pas répandue et ne doit être employée que dans des cas spéciaux.

Pile modifiée par Tyer

M. Tyer nous a obligeamment communiqué la description de

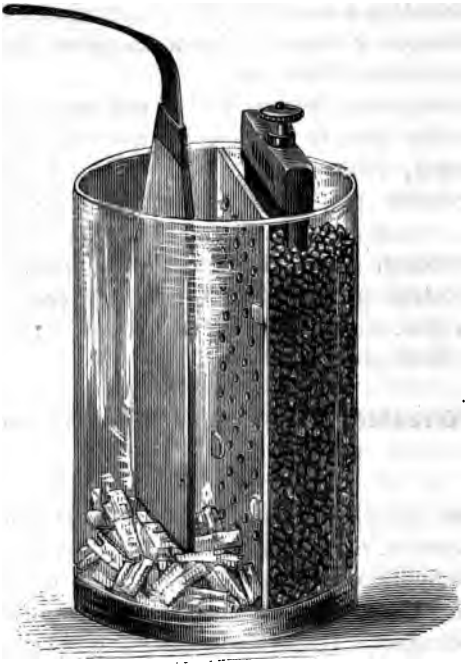

Fig. 47.

la disposition qu'il propose, et prêté la figure ci-jointe qui la

représente (fig. 47). Le vase extérieur cylindrique est de porcelaine blanche. Une plaque de la même porcelaine le divise en deux compartiments inégaux ; cette plaque est mobile, elle est retenue par des saillies que présente à cet effet la surface intérieure du vase ; elle n'est pas poreuse, mais vernissée ; elle est percée de trous comme une écumoire ; elle est couverte d'une feuille de papier qui sert de cloison poreuse.

Dans le compartiment de moindre grandeur, on met le mélange de peroxyde de manganèse et de charbon, avec une lame de charbon qui sert d'électrode conductrice ; dans l'autre on met une plaque de zinc avec la dissolution de sel ammoniac.

Nous avons vu que, plus le mélange dépolarisateur est sec, mieux la pile fonctionne ; dans la pile de M. Tyer, le liquide se répand également dans les deux cellules de l'élément, et mouille tout le manganèse ; c'est sans doute pour ce motif que cet élément s'est polarisé rapidement dans les expériences auxquelles nous l'avons soumis.

Pile à mélange aggloméré (1)

Le liquide étant moins conducteur que le bioxyde de manganèse au charbon, il est aisé de comprendre que la résistance de l'élément diminuera si l'électrode charbon est rigoureusement entourée du mélange en question plutôt que de liquide.

M. Leclanché s'est aperçu, en effet, que la conductibilité augmentait avec le tassement des matières contenues dans le vase poreux, c'est-à-dire avec la continuité de la matière solide et la diminution des espaces vides remplis par le liquide.

En suivant cette idée, il a été amené à augmenter le tassement jusqu'à sa limite en comprimant le mélange à la presse hydraulique. Les vases poreux devenaient un embarras, il les a supprimés et a ajouté au mélange un ciment destiné à souder ensemble toute la masse, et à constituer un aggloméré dans lequel se trouve saisi le bâton de charbon qui sert d'électrode conductrice.

Le mélange se compose de 40 parties de pyrolusite, 55 de

(1) *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 3 juillet 1876, vol. LXXXIII, page 55.

charbon, et 5 de résine gomme laque, qui sert de liant et de ciment au reste.

Il est soumis à une pression de 300 atmosphères, en même temps que chauffé à 100°.

Enfin, l'inventeur a ajouté dans l'intérieur de l'aggloméré 3 ou 4 p. 100 de bisulfate de potasse, qui a pour effet de faciliter la dissolution de l'oxychlorure qui, à la longue, pénètre dans les pores du mélange.

Le vase poreux étant supprimé, il faut prendre quelque

Fig. 48.

disposition particulière pour empêcher le zinc de toucher l'aggloméré; en effet, s'il y avait contact entre eux, il y aurait formation d'un couple local et travail perdu. On peut mettre, entre le zinc et l'aggloméré, une petite baguette de bois qui épouse la forme de l'un et de l'autre; et on maintient le tout ensemble avec deux jarretières de caoutchouc (fig. 48). On peut également mettre le bâton de zinc dans un petit vase de poterie, vernissée ou non, et percé de trous comme une écumoire, grâce auquel le contact est empêché entre les deux électrodes, tandis que le liquide établit la communication nécessaire et circule librement dans tout le vase de verre extérieur. On peut enfin mettre au zinc deux bagues de caoutchouc très saillantes qui empêchent le contact entre le zinc et l'aggloméré.

Nous remarquerons seulement ici que l'aggloméré, une fois épuisé par un long usage dans la pile, n'est plus qu'un objet sans valeur; on en arrache facilement la tête de zinc, qui couronne l'électrode de charbon, et le bouton de cuivre jaune qui la surmonte et qui sert à attacher le fil allant au zinc de l'élé-

ment suivant. La masse de charbon et de sesquioxyde de manganèse est bonne à jeter; le zinc et le laiton peuvent se vendre comme vieux métaux.

Pile Leclanché à plaques agglomérées

La précédente pile n'a pas répondu complètement aux espérances que l'inventeur et que nous-même avions conçues. Il

Fig. 49.

est arrivé que la résistance intérieure de l'élément a augmenté d'une manière considérable, et que, par conséquent, surtout dans des circuits peu résistants, elle a donné des résultats peu satisfaisants.

En vue de remédier à cet inconvénient, M. Leclanché a fait faire des plaques agglomérées d'une composition semblable aux cylindres dont nous avons parlé à l'article précédent, et comprimées de même à la presse hydraulique. Ces plaques se placent (fig. 49) à droite et à gauche d'une lame ou électrode

de charbon qui les dépasse de la tête; elles sont maintenues par des bagues de caoutchouc, qui retiennent en même temps le bâton de zinc et le bois intermédiaire.

« Dans l'ancienne pile agglomérée, dit M. Leclanché, la « résistance intérieure dépend de la conductibilité de la masse « agglomérée et de l'adhérence du téton de charbon dans « cette masse. » La nouvelle disposition supprime les inégalités que cette liaison introduisait dans la résistance et qui résultaient, paraît-il, de la production d'ammoniaque dans l'intérieur de l'aggloméré au contact du pôle charbon. Par suite, dans la nouvelle pile, la résistance ne dépendra plus « que de la conductibilité du liquide excitateur situé entre la « lame du charbon et le zinc. Cette conductibilité tendra plu- « tôt à augmenter qu'à diminuer; en effet, par le fonctionne- « ment de la pile, il se forme du chlorure de zinc qui est très « bon conducteur; il n'y aura de variable que la faculté dépo- « larisatrice de la plaque agglomérée, accolée à la plaque de « charbon.

« D'autre part, en augmentant le nombre des plaques « jointes au charbon, on peut diminuer à volonté la résistance « intérieure de l'élément. » M. Leclanché en met tantôt une seule, tantôt deux comme montre la figure 49, tantôt trois.

Un avantage indiscutable de la nouvelle pile, c'est que les consommateurs peuvent indéfiniment garder les mêmes éléments et ne renouveler que le zinc et les plaques agglomérées quand ils sont usés.

Pile de MM. Clark et Muirhead

Cette pile ne diffère en réalité de celle de M. Leclanché, dont elle dérive, que par le platinage de l'électrode de charbon et même des fragments de charbon qui sont mélangés au bioxyde de manganèse. Cette idée est certainement heureuse, comme nous l'avons dit quand nous avons parlé de la pile de Smée et de celle de Walker. Nul doute qu'on n'arrive ainsi à diminuer la polarisation de l'élément.

D'après les renseignements que donnent les inventeurs (1), cet élément nouveau, après un travail d'une minute dans un

(1) *The Telegraphic Journal*, 15 sept. 1876, vol. IV, page 244.

circuit de 100 unités de résistance, ne perd que 1 p. 100 de sa force électromotrice par la dépolarisation, tandis que l'élément Leclanché perd 1 1/2 p. 100.

Après cinq minutes, l'élément platiné ne perd que 2 p. 100, et le Leclanché perd 5 p. 100.

Après dix minutes, le premier perd encore 2 p. 100, et l'autre perd 10 p. 100; si l'expérience continue, l'élément Leclanché continue à baisser, tandis que l'élément platiné reste constant.

L'élément est disposé à la manière que nous avons appelée inverse, c'est-à-dire que le zinc est au centre et dans un vase non poreux, mais percé d'un grand nombre de trous par où s'établit la communication entre les deux cellules.

Le zinc a la forme d'un cylindre d'un assez grand diamètre, creux, disposition qui a pour objet de diminuer la résistance du couple. Le mélange dépolarisateur est placé tout à l'entour dans la cellule extérieure, ce qui a encore pour but et pour résultat de réduire la résistance.

La cellule extérieure est recouverte d'un mastic, et le vase central est fermé lui-même par un bouchon, de sorte que la pile est soustraite à toute évaporation (1).

Toutes ces dispositions avaient été essayées depuis longtemps, et nous ne voyons de nouveauté que dans le platinage du charbon.

Les inventeurs disent que quelquefois ils vont jusqu'à platiner les fragments de pyrolusite eux-mêmes; il serait intéressant d'examiner de près les avantages ou les inconvénients de cette manière de faire; on peut se demander, en effet, comment le bioxyde de manganèse ne perd pas son efficacité quand il est recouvert de platine.

Force électromotrice. — Dépolarisation

M. Leclanché a indiqué la force électromotrice de son élément primitif à vase poreux comme égale à 1,38 (Daniell = 1). Ce chiffre est certainement au-dessous de la vérité ou du moins

(1) Nous avons signalé plus haut l'inconvénient de cette disposition; la faible quantité de liquide qui peut entrer dans cet élément doit être renouvelée assez fréquemment, car elle se sature assez promptement d'oxychlorure de zinc.

au-dessous du chiffre maximum correspondant à l'absence de toute polarisation.

Le formulaire de Clark et Sabine donne le chiffre 1,48 que nous admettrons et qui est un peu inférieur à celui de l'élément Marié Davy. Le nouvel élément *aggloméré* a une force supérieure. M. Leclanché indique 1,6, et nous avons vérifié qu'il l'emporte sur le Marié Davy (1,524) au début de son action. Mais elle diminue dès que la pile est montée et ne reprend jamais son maximum. Si le circuit dans lequel fonctionne la pile Leclanché a une résistance considérable, la polarisation est fort lente. Nous avons fait l'expérience suivante : quelques éléments ont été mis en fonction sur une sonnerie trembleuse de 500 unités de résistance, et ont travaillé jour et nuit sans interruption (sauf pour les mesures prises une ou deux fois par semaine), la force électromotrice de l'élément aggloméré était encore supérieure à 1,524 au bout de six semaines.

Action chimique

M. Leclanché indique l'équation suivante comme représentant l'action qui se produit dans son élément :

$$AzH^3HCl + 2MnO^2 + Zn = ZnCl + AzH^3 + HO + Mn^2O^3$$

Le zinc se combine avec le chlore du chlorhydrate d'ammoniaque et forme du chlorure de zinc; de l'ammoniaque est mise en liberté; l'hydrogène dégagé dans ces actions et qui polariserait le charbon sans la présence du bioxyde de manganèse, l'hydrogène, disons-nous, s'oxyde pour former de l'eau, et le peroxyde est réduit en sesquioxyde de manganèse.

Si l'on convient d'appeler chlorure d'ammonium le sel que nous avons appelé chlorhydrate d'ammoniaque, rien n'est changé en réalité; mais on l'écrira AzH^4Cl. On dira que le zinc est substitué à l'ammonium, que l'ammonium se décompose en ammoniaque et en hydrogène, etc., etc... Mais cette manière de s'exprimer doit être préférée ici, car il est établi par les recherches de M. Leclanché que l'ammonium agit plus favorablement en présence du bioxyde de manganèse que ne le ferait l'hydrogène seul : c'est même pour ce motif que le sel ammoniac doit être préféré aux autres chlorures alcalins, chlorure de potassium et chlorure de sodium.

Nous devons dire que cette réaction théorique de la pile Leclanché n'est pas la seule qui s'y produise. Il est clair d'abord que, quand la pile se polarise, c'est sans doute parce que de l'hydrogène se dépose sur le charbon et ne s'oxyde pas aux dépens du peroxyde de manganèse. On a constaté ensuite la formation de sels doubles, oxychlorure de zinc et chlorure double de zinc et d'ammonium; ces sels sont peu solubles et ralentissent l'action quand ils se reproduisent en abondance; ils exigent, pour être dissous, une solution saturée de sel ammoniac, ce qui explique l'une des recommandations pratiques que nous avons faites plus haut.

Nous sommes ainsi amenés à faire encore une fois cette observation, que les actions chimiques qui se produisent dans les piles sont très compliquées, et à remarquer avec M. Gladstone (1) « que les études si nombreuses faites sur les piles « depuis le développement de la télégraphie ont été plutôt « faites au point de vue mécanique et électrique qu'au point « de vue chimique... et qu'il y a beaucoup à faire de ce côté. »

On voit, par l'équation théorique de la pile, qu'elle dégage de l'ammoniaque; c'est bien ce que l'expérience indique mais, dans la pratique ordinaire de la télégraphie, le fonctionnement est si intermittent et les actions chimiques correspondantes si lentes, qu'on ne sent pas la moindre odeur d'ammoniaque.

C'est ici le lieu de répéter que M. Leclanché n'a pas choisi au hasard le sel ammoniac; il a essayé le sel marin (chlorure de sodium) et le chlorure de potassium, et il a constaté que ces combinaisons sont très inférieures à celle qu'il a adoptée. Chacun pourra faire l'essai avec le sel marin et vérifier, comme nous l'avons fait, que la pile ainsi modifiée a une force électromotrice très inférieure à la pile Leclanché proprement dite, et qu'elle se polarise avec une grande rapidité. Par conséquent donc, si l'on est amené dans un cas d'urgence à recharger la pile Leclanché avec du sel marin au lieu de sel ammoniac et qu'on obtienne un courant suffisant, il ne faut pas croire qu'on ait fait une invention nouvelle, ni même bonne.

(1) *Journal of the Society of Telegraph Engineers.* Vol. IV, page 163, 1876.

Affaiblissement de la pile Leclanché

La dépolarisation obtenue par le bioxyde de manganèse n'est pas complète; si la résistance du circuit extérieur est très petite, la force électromotrice baisse très rapidement. Il suffit de fermer sur lui-même un élément Leclanché pendant quelques secondes pour le polariser d'une manière appréciable. Mais, si le courant est interrompu après un temps fort court, la pile reprend à peu près sa force première en peu de temps; c'est là le phénomène de la polarisation dans toute sa simplicité. Si la pile ne fonctionne que d'une manière intermittente, comme dans la télégraphie en général, la polarisation est peu sensible; dans ce cas la pile est absolument irréprochable et mérite tout à fait d'être préférée à la pile Daniell et à celle de Marié Davy.

Si, au contraire, on fait travailler la pile Leclanché d'une manière continue, on observe que sa force électromotrice décroît d'une manière qu'il est intéressant de connaître. M. Gaugain a étudié cet affaiblissement dans des conditions qu'il a déterminées très nettement par l'intensité du courant mesuré.

Voici les mesures qu'il a prises :

	Force électromotrice
Au début le 28 mai.	288
le 1er juin.	213
le 6 août.	199
le 2 septembre.	180
le 3 septembre.	152

Cet affaiblissement aurait été plus rapide si la résistance du circuit avait été moindre, et moins rapide avec une résistance plus grande.

Durée pratique de la pile Leclanché

Nous avons dit plusieurs fois que la pile Leclanché présente ce grand avantage de dispenser de tout soin d'entretien pendant des périodes fort longues, à la seule condition qu'on 'emploie aux usages auxquels elle est appropriée et pas à ceux auxquels elle serait impropre.

Mais nous devons revenir sur ce sujet qui est tout à fait capital.

Nous avons obtenu des grandes compagnies françaises de chemins de fer des renseignements officiels et indiscutables, mais fort étonnants.

La pile de V. a un service continu; elle fait fonctionner pendant vingt-trois heures environ chaque jour une sonnerie trembleuse; elle a pu y suffire sans aucun entretien pendant onze mois.

Celles d'E., d'Y. et du M. avaient encore des zincs qui dataient de 1867, lors de l'avis qui nous en a été donné en 1876, soit après plus de neuf ans.

Enfin la pile d'O. a fonctionné du 26 juillet 1867 au 13 août 1876; on l'a refaite à cette date et on a renouvelé les zincs avant qu'il y eût une nécessité absolue. Pendant ces neuf années de service on n'avait remis de sel ammoniac qu'une seule fois, et on a suffi avec cette faible dépense à un travail qui peut être considéré comme la moyenne pour une station de chemin de fer. Cet exemple est le plus frappant qui nous ait été indiqué, et donne à penser qu'il est fort difficile de faire plus ou mieux que la pile Leclanché pour le service télégraphique des petites stations.

Il est bien entendu que ces durées extraordinaires sont obtenues par des soins intelligents ou plutôt par l'absence de soins inintelligents ou malentendus. La pile d'O. n'a jamais été touchée que par le contrôleur du télégraphe, qui suivait cette expérience avec un intérêt très éclairé.

Il paraît que les stations qui font le meilleur service télégraphique sont généralement celles qui consomment le moins de sel ammoniac. On comprend, en effet, qu'un chef de station intelligent saura démêler les causes nombreuses et variées des hésitations du télégraphe, tandis qu'un autre croira toujours à la faiblesse de sa pile et se hâtera inconsidérément d'y toucher et d'ajouter un excès nuisible de sel.

Nous devons signaler ici le préjugé assez répandu qu'il est utile de remuer une pile pour augmenter sa force; on s'imagine qu'il est bon de la secouer pour la réveiller comme on ferait pour une personne endormie; c'est là une erreur en ce qui concerne la pile Leclanché, et on doit plutôt recommander de la tenir en repos. .

Nous avons déjà eu occasion de dire que la meilleure place à donner à une pile télégraphique ou chargée d'un service analogue est une cave dans laquelle la température varie peu; nous ne pouvons que le répéter ici. La chaleur des bureaux est plutôt nuisible en provoquant une évaporation active.

Pile de Gaiffe

Nous avons dit plus haut comment on pouvait être amené à remplacer le sel ammoniac dans la pile Leclanché par du sel

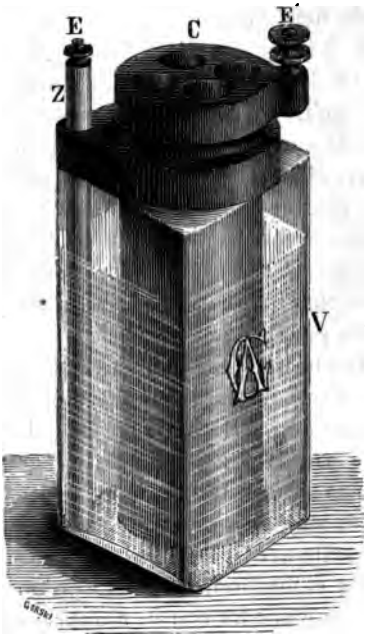

Fig. 50.

marin ; et comment on obtenait ainsi une pile inférieure, à tous égards, à celle qui servait de point de départ.

M. Gaiffe a voulu modifier aussi la pile Leclanché, et il l'a fait avec beaucoup de discernement; il remplace le sel ammoniac par du chlorure de zinc. En procédant ainsi, il est bien sûr, d'abord, de n'avoir pas d'attaque du zinc par le liquide et, ensuite, il fait usage d'un corps très bon conducteur et très soluble.

Il faut ajouter que l'oxychlorure de zinc qui peut se former dans cette pile est soluble dans le chlorure de zinc; quoi qu'il en soit, en fait, il n'y a pas de matières insolubles dans l'élément, ce qui est un avantage sensible.

Le charbon a une forme cylindrique; il est percé d'outre en outre dans le sens de sa longueur de quatre trous; c'est dans ces trous ou cavités sans fond qu'on place le bioxyde de manganèse en le tassant légèrement. Cette disposition, assez analogue à celle de Faure, a pour effet de diminuer la résistance de l'élément, en supprimant le vase poreux; elle permet, d'ailleurs, de renouveler la pyrolusite après qu'elle a été réduite en sesquioxyde par l'action de la pile.

Enfin, le vase de verre carré qui contient l'élément est presque entièrement fermé par un bouchon luté à la cire, comme le montre la figure 50; ce bouchon présente seulement un trou par lequel on met le liquide dans le vase et par lequel entre le bâton de zinc.

La force électromotrice est toujours inférieure à celle de la pile Leclanché; dans un grand nombre d'expériences nous l'avons trouvée égale à 1,3.

La pile se polarise naturellement quand on la fait travailler dans un circuit peu résistant; mais la dépolarisation nous a paru complète et assez rapide.

QUATRIÈME SÉRIE

CHAPITRE VIII

PILES A MÉLANGES DÉPOLARISANTS

Pile à chlorate de potasse et acide sulfurique. — Combinaisons analogues. Piles à bichromate de potasse et acide sulfurique. — Action chimique dans les piles au bichromate. — Application à la télégraphie. — Expériences de M. Gaugain. — Emploi en Angleterre. — Piles militaires. — Pile Grenet ou pile bouteille. — Pile de M. Trouvé. — Pile pneumatique Byrne. — Agitation du liquide. — Échauffement des piles. — Pile Camacho. — Pile Delaurier. — Pile à bioxyde de manganèse et acide sulfurique. — Pile à bioxyde de manganèse et acide chlorhydrique.

Nous avons vu, dans ce qui précède, que la préoccupation constante des physiciens doit être de dépolariser l'électrode conductrice en l'entourant de corps qui abandonnent facilement de l'oxygène ou du chlore; ces gaz se combinent avec l'hydrogène dégagé dans l'action de la pile et empêchent ou diminuent la polarisation de l'électrode. Au lieu d'employer des corps propres à fournir de l'oxygène ou du chlore par leur décomposition, on peut placer autour de l'électrode des mélanges de deux substances dont la réaction réciproque produit de l'oxygène, ou du chlore.

On peut donc réaliser une pile par tous les moyens indiqués dans les traités de chimie, pour la préparation de l'oxygène ou du chlore.

Nous passerons en revue les plus importantes de ces piles, en commençant par celles qui sont fondées sur une production d'oxygène.

Pile à chlorate de potasse et acide sulfurique

MM. Salleron et Renoux ont présenté à l'Académie des Sciences, en 1859, une pile dans laquelle la dépolarisation était obtenue par un mélange de chlorate de potasse et d'acide sulfurique étendu.

Cette pile paraît n'avoir été employée que par ses inventeurs dans quelques expériences; mais l'insuccès peut avoir tenu à quelque cause très secondaire, et nous sommes porté à croire que cette idée pourrait être reprise et donner de très bons résultats.

La force électromotrice de cette pile est inférieure à celle de l'élément Grove, mais elle est supérieure à celle de Daniell.

Les inventeurs font remarquer que le chlorate de potasse détruit cinq fois autant d'hydrogène que le vitriol bleu (sulfate de cuivre), et que son prix n'est qu'environ trois fois plus élevé; ils en concluent avec raison que la pile devra être économique.

Malheureusement nous ignorons si cette pile est dépolarisée complètement; la note des *Comptes rendus* ne répond pas à cette question et nous n'avons pas eu le temps de faire l'expérience.

Combinaisons analogues

On pourrait remplacer le chlorate de potasse par le chlorate de soude et les chlorates par les azotates.

On a essayé par exemple le mélange d'azotate de soude et d'acide sulfurique (M. Tabarié); cette combinaison présente des avantages d'économie, car l'azotate ou nitrate de soude est un sel assez bon marché qui se trouve en grandes quantités dans certaines régions de l'Amérique du Sud.

Nous ne croyons pas que cette pile ait jamais été employée en pratique; mais nous ne voyons pas quels inconvénients elle présentait.

Piles à bichromate de potasse et acide sulfurique

Parmi les moyens connus et vulgaires de préparation de l'oxygène, on connaît celui qui consiste à mettre dans une

cornue du bichromate de potasse et de l'eau acidulée. La réaction est indiquée par l'équation suivante :

$$KO.\ 2\ CrO^3 + 4\ SO^3 = Cr^2O^3,\ 3\ SO^3 + KO.\ SO^3 + O^3$$

c'est-à-dire qu'il se forme un alun (sel double de la formule Cr^2O^3, 3 SO^3 + KO. SO^3) et de l'oxygène.

M. Poggendorff a eu l'idée d'employer ce mélange à dépolariser l'électrode conductrice d'une pile, et a réalisé une combinaison voltaïque très intéressante qui a reçu des applications très nombreuses et des formes très variées entre les mains des constructeurs.

La forme la plus simple de cet élément est la même que celle de l'élément Bunsen : zinc amalgamé dans un vase de terre ou de grès, vase poreux au centre du cylindre de zinc, charbon dans le vase poreux ; dans la cellule extérieure, de l'acide sulfurique étendu de douze fois son poids d'eau ; dans la cellule intérieure, un mélange ainsi composé :

100	parties	d'eau ;
12	—	de bichromate de potasse ;
25	—	d'acide sulfurique.

Ainsi montée, cette pile a une force électromotrice supérieure à celle de toutes les piles que nous avons étudiées jusqu'ici.

Elle est égale à 2,028 unités ou Volts d'après Clark et Sabine (1) ; ce qui veut dire qu'elle est double de celle du couple de Daniell.

Il est vrai que M. Preece l'a trouvée égale à 1,97 à son maximum avec une composition de liquide un peu différente comme nous le dirons plus loin ; même en admettant cette valeur, on voit que cette pile dépasse pour la force électromotrice celles de Grove et de Bunsen. Il faut ajouter que ce chiffre élevé répond à un maximum qui ne s'observe qu'au début de l'action, car la pile se polarise rapidement, du moins si on la fait travailler dans un circuit court (2).

On doit conclure de cette dernière observation que le mé-

(1) *Electrical Tables and Formulæ. Latimer Clarke and Robert Sabine*, page 99.

(2) *Examen comparatif des piles*, Gaugain. — *Annales télégraphiques*, mai-juin 1876.

lange dépolarisant de M. Poggendorff ne remplit qu'incomplètement son rôle ; et par cette raison, si ingénieuse qu'elle soit, l'idée du savant allemand ne peut être mise sur le même rang que les inventions de Daniell et de Grove.

Il est important de remarquer que les deux substances qui composent le mélange agissent l'un sur l'autre indépendamment de toute action de la pile ; par suite, le liquide cesse au bout d'un certain temps d'avoir aucune vertu dépolarisante.

M. Bunsen avait indiqué, dès 1841, un mélange, beaucoup plus complexe, de chromate de potasse, de chlorure de potassium, de bioxyde de manganèse et de sel de cuisine. M. Wiedemann dit, dans son *Traité*, que cette composition donne de moins bons résultats que le mélange plus simple proposé plus tard par Poggendorff.

Action chimique dans les piles au bichromate

M. Poggendorff indique la composition suivante pour le mélange à mettre autour du charbon :

Bichromate de potasse.	3 parties.
Acide sulfurique.	4 —
Eau.	18 —

MM. Wöhler et Buff indiquent une autre composition :

Bichromate de potasse.	12 parties.
Acide sulfurique.	25 —
Eau.	100 —

C'est celle à laquelle se rapporte la mesure de la force électromotrice que nous avons citée plus haut, et qui est en usage à l'Administration des télégraphes allemands.

D'autres personnes ont indiqué d'autres proportions, et il règne à ce sujet une certaine confusion que nous allons chercher à faire disparaître.

Il doit être entendu que nous parlons ici de la pile à deux liquides séparés par une cloison poreuse (1).

En nous reportant à l'équation qui donne la nature de l'action

(1) Nous parlerons plus tard des piles au bichromate sans vase poreux et qu'on appelle à un seul liquide (à tort suivant nous) ; la composition du mélange à y employer doit être différente.

chimique produite par la réaction de l'acide sulfurique sur le bichromate de potasse, on voit qu'il faut faire réagir quatre équivalents d'acide sulfurique sur un de bichromate.

Le bichromate de potasse est un sel toujours anhydre dont l'équivalent est :

KO.	47,11
2 CrO^3.	100,56
	147,67

L'acide sulfurique monohydraté a pour équivalent :

SO^3.	40
HO.	9
	49

et quatre équivalents ont un poids égal à

$$49 \times 4 = 196$$

Ainsi le rapport théorique est celui de 147 à 196, ou en chiffres ronds, de 150 à 200, soit celui de 3 à 4 indiqué par M. Poggendorff; disons encore une fois qu'il s'agit ici d'acide monohydraté; si on emploie de l'acide du commerce, la proportion de 3 à 4 parties cesserait d'être conforme à la théorie que nous venons de rappeler.

Il faut admettre que la proportion indiquée par M. Poggendorff n'a qu'une valeur théorique, parce que l'acide sulfurique du commerce qu'on emploie nécessairement dans la pratique n'est pas de l'acide monohydraté, mais contient plus d'eau.

Il est probable que MM. Wöhler et Buff ont augmenté la proportion d'acide sulfurique, parce qu'ils auront constaté qu'un excès d'acide facilite l'action ; peut-être aussi auront-ils observé que le liquide est plus conducteur avec la composition qu'ils ont donnée.

S'il est question de piles sans vase poreux, les proportions doivent être fort différentes ; la réaction peut être représentée par l'équation :

$$3Zn + KO.\ 2CrO^3 + 7SO^3\ HO = 3ZnO.\ SO^3 + Cr^2\ O^3\ 3SO^3 + KO\ SO^3 + 7HO$$

Il faut donc théoriquement : un équivalent de bichromate de potasse.	147, 67
Et 7 équivalents d'acide sulfurique monohydraté 49 × 7.	343

M. Byrne recommande le mélange suivant, dans lequel la proportion d'acide sulfurique est encore plus grande que celle indiquée par le calcul précédent :

340	grammes	de bichromate de potasse.
925	—	d'acide sulfurique.
2,500	—	d'eau (2 litres et demi.)

La proportion de 925 d'acide à 2,500 d'eau est plus grande que celle qui correspond au maximum de conductibilité du mélange. (Voir le tableau 4 à la fin du volume.)

Mais, d'autre part, il faut songer que, dès que la pile commence à fonctionner, la liqueur s'appauvrit en acide, si bien qu'on est justifié à la mettre en excès au début.

Application à la télégraphie

La pile au bichromate de potasse est employée en Prusse dans les postes très importants ; on a trouvé (1) que sa force électromotrice considérable devait la faire préférer à la pile Daniell (Meidinger à ballon) partout où l'on a un personnel spécial pour l'entretien, et où la simplicité de la manipulation n'est pas une question d'importance majeure.

Cette pile présente des avantages par sa grande force électromotrice et par sa faible résistance pour le cas où on doit travailler sur plusieurs lignes à la fois avec une seule pile.

« L'obligation de renouveler fréquemment les éléments, dit « le Dr Dehms, est un inconvénient; mais l'opération ne pré« sente aucune difficulté. La Commission a écarté en partie « cet inconvénient, en proposant de construire des éléments « de grande dimension. La grande quantité de matière qu'ils « reçoivent éloigne les époques de renouvellement.

« Les deux constantes varient dans un sens défavorable « depuis le début jusqu'à l'épuisement complet ; la force élec« tromotrice diminue peu ; la résistance augmente dans une « plus forte proportion. Pour obtenir en pratique une con« stance plus grande, on peut changer régulièrement un cer-

(1) Compte rendu des expériences faites par ordre de l'Administration de l'Allemagne du Nord, sur l'emploi en télégraphie de quelques piles galvaniques. (Dr Dehms.) *Journal télégraphique international.* Ier vol., 1869-1871.

« tain nombre d'éléments et non pas toute la pile à la fois. »

Les éléments employés par le gouvernement allemand ont la disposition que nous avons décrite sous le nom de pile Bunsen, modèle allemand.

Le charbon de 16 cent. de haut et de 85 millim. de diamètre extérieur est placé dans la cellule extérieure autour du vase poreux ; il est percé de neuf trous à trois hauteurs différentes, en vue de faciliter la circulation du liquide ; il est entouré à sa partie supérieure d'un collier de cuivre serré à vis ; cette partie supérieure a été au préalable plongée dans la paraffine comme nous l'avons expliqué à propos d'autres piles, pour éviter l'attaque du métal par les acides ; de plus, le collier est séparé du charbon par une feuille d'étain.

Le zinc est placé dans le vase poreux ; il est fondu, et sa section a la forme d'une croix à branches égales, ce qui donne une surface assez considérable avec une masse relativement petite.

Les liquides en usage sont : avec le zinc, de l'acide sulfurique étendu de vingt fois son volume d'eau ; et avec le charbon, une partie en poids de bichromate de potasse, deux parties d'acide sulfurique et huit d'eau, c'est-à-dire le mélange théorique indiqué par M. Buff.

Nous croyons que c'est avec raison qu'on emploie ici le charbon à grande surface et dans la cellule extérieure ; la pile n'étant pas intégralement dépolarisée par le mélange, il y a intérêt, comme nous l'avons dit plusieurs fois, à augmenter l'étendue de l'électrode conductrice ; les liquides n'étant pas sujets à s'évaporer, il n'y a aucun inconvénient à mettre en grande quantité celui qui doit produire la dépolarisation ; les inconvénients du zinc fondu disparaissent sans doute avec l'amalgamation, du moins si elle est suffisamment renouvelée.

Cette pile est désignée par M. Dehms sous le nom de pile Bunsen à acide chromique ; nous croyons, en nous fondant sur l'autorité de M. Wiedemann, cité plus haut, que cette attribution est inexacte.

Expériences de M. Gaugain

M. Gaugain a donné, dans le rapport que nous avons déjà souvent cité, les résultats de quelques expériences intéressantes sur les piles au bichromate de potasse.

Il a constaté d'abord que de l'alun de chrome se forme dans la pile, même quand elle ne travaille pas, et que, d'autre part, la force électromotrice est peu diminuée par cette altération du liquide; elle a varié seulement de 296 à 278 en quatre mois (circuit ouvert).

Il a trouvé, en mettant la pile en fonction sur un trembleur jour et nuit, que la force électromotrice était encore après dix-sept semaines de travail supérieure à celle de l'élément Daniell.

Ces chiffres montrent que la pile en question, quoique inférieure pour la constance à la pile Leclanché, est encore une bonne pile, notamment dans le cas où l'on a un très grand nombre d'éléments à réunir dans un espace limité; elle fournira, en effet, un même courant avec un moindre nombre de couples; elle ne donnera lieu à aucun dégagement de gaz ou d'odeur; elle exigera seulement des soins plus fréquents.

Malgré ces conclusions du rapport de M. Gaugain, l'Administration française n'a pas adopté la pile au bichromate.

Emploi en Angleterre. — Pile Fuller

La pile au bichromate est aussi employée depuis 1871 en Angleterre avec une disposition due à M. Fuller. Le zinc a la forme d'une plaque verticale terminée en bas par une sorte de rondelle qui lui sert à se tenir debout. Il est ainsi placé dans le vase poreux. On a soin de l'amalgamer très soigneusement; on amalgame aussi le fil de cuivre qui lui sert de rhéophore et qui descend jusqu'à la base du zinc. Enfin on met au fond du vase poreux une once (environ 30 grammes) de mercure liquide, comme nous avons vu que l'ont fait avant lui M. Tyer et d'autres électriciens.

Le charbon n'entoure pas le vase poreux comme dans le modèle allemand; c'est une simple plaque de 15 cent. de long sur 5 de large, pourvue d'une tête métallique sur laquelle est monté un bouton.

Nous devons à M. Spagnoletti des renseignements très satisfaisants sur les résultats qu'il a obtenus de l'emploi de cette pile sur le *Great Western Railway*.

Il évalue en pratique la force électromotrice à deux Volts et

la résistance à un ohm pour le modèle de 1 litre de capacité.

A la station de Paddington, le service dirigé sur onze lignes variant de 42 à 284 milles est fait aujourd'hui avec 64 éléments Fuller seulement.

Cette pile a fourni pendant toute l'année 1878 un travail très actif de jour et de nuit ; pendant cette période on a rajouté dix fois de l'acide sulfurique et seulement cinq fois du bichromate. A la fin de décembre, on les a démontés, nettoyés à fond et on a dû remplacer quelques zincs.

On voit que ces soins d'entretien se réduisent à fort peu de chose ; et pendant les trois ou quatre premiers mois, il n'y a même besoin d'aucune attention, d'aucun soin.

M. Spagnoletti regarde cette pile comme extrêmement commode dans les petites stations, et, en effet, comparée à la pile Daniell, ce n'est pas un médiocre avantage que la réduction à moitié du nombre des éléments.

Les frais d'entretien ne sont pas élevés : le charbon doit durer fort longtemps, le zinc de douze à dix-huit mois, l'acide sulfurique et le bichromate sont des substances peu coûteuses.

Il paraît qu'il y a déjà 20,000 éléments en service en Angleterre, ce qui est signe d'un assez grand succès.

Nous savons, de source certaine, que 3,000 éléments sont en fonction au poste central de Londres, General Post-office, New Building (1).

La seule particularité nouvelle que nous apercevions dans la pile Fuller, c'est l'amalgamation du zinc qui supprime toute action locale et arrête l'usure du zinc pendant tout le temps que le circuit est ouvert. C'est là un avantage capital pour l'application à la télégraphie.

Cette pile nous paraît extrêmement favorable dans les grandes stations très chargées de service, et dans lesquelles la pile Leclanché n'est pas à sa place. Elle convient également, comme le dit M. Spagnoletti, aux services à courant fermé.

Mais pour les stations ordinaires, la pile Leclanché ou celle

(1) Il est intéressant de noter que les 46 éléments Fuller de la *Paddington station* remplacent 575 Daniell du modèle décrit figure 23, page 94, qu'on y employait antérieurement. Mais ce progrès énorme n'est pas dû entièrement à la supériorité pratique de la pile au bichromate. Il résulte, pour la plus grande partie, de l'adoption du système dit *universal system* qu'on trouve décrit dans les *Annales télégraphiques*, 1878 (nov.-déc.), et qui fonctionne au poste central, rue de Grenelle-Saint-Germain, Paris.

au chlorure de chaux nous paraissent supérieures ; à la vérité il faut un nombre d'éléments un peu plus grand, mais on est dispensé de manier aucun acide, et on peut rester, comme nous l'avons dit, de longs mois sans visiter la pile, et des années sans renouveler le zinc.

Piles militaires

On emploie pour mettre le feu aux mines militaires des piles au bichromate qui ont des dispositions spéciales ; on les trouve

Fig. 51.

vera décrites avec détail dans le livre du capitaine Picardat (1). Nous décrirons seulement deux de ces appareils.

La pile à un élément, représentée par la figure 51, se compose d'un cylindre creux de zinc au milieu duquel est un bâton de charbon ; la surface extérieure du zinc qui n'est pas destinée à concourir efficacement à l'action utile de la pile est peinte d'un vernis noir qui empêche le liquide de l'attaquer.

Les deux électrodes sont montées sur un petit plateau de bois qui porte également deux bornes ou pinces, auxquelles on fait aboutir les conducteurs. Le liquide est contenu dans un petit flacon bouché à l'émeri ou au moyen d'un tampon de bois entouré de caoutchouc.

Les électrodes ne sont plongées dans le liquide qu'au

(1) *Les Mines dans la guerre de campagne*, Picardat, 1874. Paris, Gauthier-Villars.

moment précis où on doit faire sauter la mine; elles n'y restent que quelques secondes. Dans ces conditions la pile donne son maximum d'effet.

Si l'on peut laver les électrodes dans de l'eau pure peu après s'en être servi, il n'y aura pas d'usure bien sensible du zinc, pas plus qu'il n'y a eu de consommation du liquide. Par conséquent, avec un peu de soin et d'attention la pile pourrait servir fort longtemps sans être renouvelée ou réparée.

Tout l'appareil est renfermé dans une petite boîte d'emballage ou de transport à deux compartiments que la figure 51 montre clairement.

Cette pile si simple est connue sous le nom de pile d'Arras, par ce motif qu'elle a été employée d'abord à l'école régimentaire du génie d'Arras par le capitaine Barisien. A vrai dire elle était alors disposée comme les éléments que nous allons décrire maintenant.

On a fait pendant le siège de Paris des piles de quatre éléments. Chaque élément est composé d'un zinc et d'un charbon demi-cylindrique séparés à la partie supérieure par une petite plaque de caoutchouc durci. Ils sont emmanchés dans des trous pratiqués dans une planchette de bois; ces trous peuvent, d'ailleurs, être doublés de deux demi-cylindres de cuivre qui établissent d'assez bons contacts avec les électrodes et avec les fils qui vont aux éléments voisins. Un manche de bois permet de manier les quatre éléments ensemble et de les plonger simultanément dans des flacons contenant le liquide actif. La boîte présente à droite un compartiment dans lequel on laisse les électrodes séparées du liquide, tout le temps que la pile ne fonctionne pas.

Nous avons décrit cet appareil surtout pour montrer ce qu'on peut improviser, non pas peut-être en campagne, mais dans une ville assiégée qui se trouverait dépourvue de matériel plus perfectionné.

Des piles du même genre, mais d'une exécution beaucoup plus parfaite, sont décrites, nous le répétons, dans le livre de M. Picardat, qui fait connaître les résultats pratiques qu'on peut obtenir avec les différents modèles.

Dernier modèle du génie militaire.

Dans ces dernières années, nos officiers ont réalisé des progrès trop importants pour les passer sous silence.

Ils ont voulu éviter le maniement d'aucun acide et ont réussi à trouver des sels qui, dissous dans de l'eau pure, produisent un mélange suffisamment actif et conducteur pour constituer une pile avec des électrodes de zinc et de charbon.

C'est encore à l'école d'Arras, que les recherches du capitaine Putot ont abouti à la meilleure solution. Le liquide actif aujourd'hui adopté est formé de 20 grammes de bisulfate de potasse et de 6 grammes de chlorochromate de potasse dissous dans 100 grammes d'eau. Ce liquide donne une intensité moindre que le mélange de bichromate et d'acide sulfurique, mais bien suffisante pour les opérations militaires, du moins avec la pile que nous allons décrire. Dans ces conditions, étant donné qu'on trouve de l'eau partout, on n'a donc à emporter dans les voitures du génie que des matières solides; l'avantage de cette combinaison est trop apparent pour que nous devions y insister.

Si on a du temps devant soi et les ressources d'une ville, on pourra ajouter au liquide que nous venons d'indiquer une dizaine de grammes d'acide sulfurique; on diminuera ainsi la résistance intérieure et on obtiendra un courant d'une intensité plus grande.

Venons maintenant à la pile elle-même de M. Putot, fig. 52 et 53 (1). Elle est à quatre éléments, associés en tension. Chacun d'eux est formé d'un cylindre de zinc au milieu duquel est un bâton de charbon. Ils sont placés en carré, et noyés tous les quatre dans une masse cylindrique de gutta-percha B.

Les communications entre les éléments sont cachées dans la gutta-percha, et rien ne dépasse, que deux bornes EE qui présentent les pôles de la pile. Les quatre éléments se voient dans quatre cheminées ouvertes par le bas et présentant en outre une petite ouverture latérale D vers leur partie supérieure, ou-

(1) Ces figures sont empruntées à l'*École des Mines*, ouvrage publié par le ministère de la guerre.

verture nécessaire au départ de l'air au moment où le liquide doit pénétrer dans les cavités.

Le liquide est préparé au préalable dans un vase A de caoutchouc demi-durci, matière moins fragile et plus souple que l'ébonite.

On y plonge le cylindre qui contient les quatre éléments; il monte dans les intervalles libres entre les électrodes, et la pile est constituée.

Les quatre éléments plongent à la vérité dans un vase unique ;

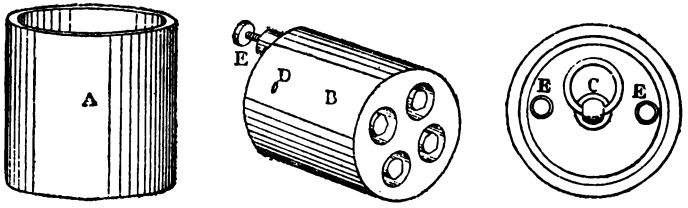

Fig. 52.

mais, quand le cylindre de gutta-percha touche le fond du vase, les cavités se ferment par leur partie inférieure et constituent quatre cellules distinctes. La perte par la communication des liquides est, croyons-nous, négligeable; d'autant qu'on a

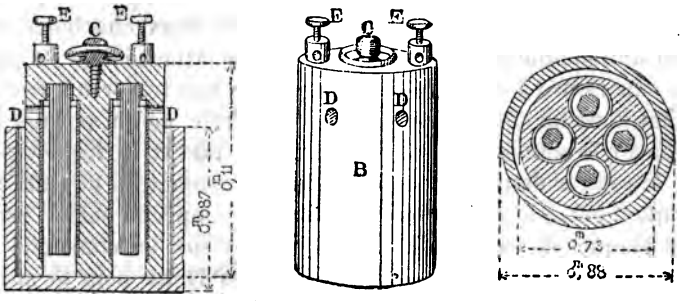

Fig. 53.

poussé le soin jusqu'à couvrir d'un vernis isolant la face inférieure du bâton de charbon qui regarde le fond.

On voit que cet appareil ne présente aucune fragilité; il est extrêmement rustique, simple, peu volumineux. Après l'avoir employé comme nous avons dit, on jette le liquide, et avec une

petite provision des sels indiqués on peut faire un grand nombre d'opérations distinctes.

Il est utile d'indiquer que le bisulfate de potasse en se dissolvant dans l'eau produit un abaissement de température qui peut aller jusqu'à 10 degrés ; de ce refroidissement résulte une augmentation de résistance ; il y aura donc avantage à préparer le liquide un peu à l'avance pour lui donner le temps de remonter à la température ambiante.

Enfin, comme le chlorochromate de potasse n'est pas mentionné dans les traités de chimie, il faut dire qu'il s'obtient en traitant à chaud une solution concentrée de bichromate de potasse par de l'acide chlorhydrique en excès. C'est un sel qui cristallise en aiguilles fines, d'un jaune orangé ; il se conserve indéfiniment sans exiger de soins particuliers.

Pile Grenet ou pile bouteille

La pile de M. Grenet (fig. 54) se présente sous la forme d'une bouteille à gros goulot, dont la partie inférieure est à peu près sphérique. Un couvercle de caoutchouc durci s'emmanche à baïonnette sur une douille métallique qui termine le goulot. Ce couvercle porte deux plaques de charbon assez voisines l'une de l'autre et maintenues à bonne distance par des pièces d'ébonite à la partie inférieure. Entre les deux charbons, on voit une plaque de zinc amalgamé qui est attachée par sa partie supérieure à une tige de laiton. Cette tige traverse à frottement doux un canon monté sur le couvercle, ce qui permet de plonger le zinc dans la partie inférieure où est le liquide, ou de le relever dans le goulot à l'abri du contact du liquide. Le contact entre le zinc et les charbons est empêché par de petites plaques de caoutchouc durci placées sur les charbons et qui forment comme un double guide très lâche pour le mouvement du zinc.

Cette pile est très employée dans les laboratoires, et présente en effet d'assez grands avantages :

La résistance est fort petite, à cause du voisinage extrême des électrodes ;

L'usure du zinc est supprimée pendant l'intervalle des expériences, puisqu'on le sort du liquide ;

La polarisation est ralentie par la surface relativement grande de l'électrode de charbon ;

La quantité de liquide actif est considérable, grâce à la forme sphérique de la panse de la bouteille ;

Enfin, le chargement et le nettoyage de l'élément sont extrêmement faciles, puisqu'il n'y a qu'un seul vase et qu'un seul liquide.

Malgré ces heureuses dispositions, la pile ainsi disposée ne donne son maximum d'effet que pendant quelques minutes ; après quoi, on la voit baisser très notablement d'intensité.

Fig. 54.

Cet élément n'est donc propre qu'à des expériences de très courte durée, comme on en a souvent à faire dans les laboratoires, ou à des opérations chirurgicales qui n'exigent qu'un temps très court.

Quelquefois, on complique un peu cet élément en y mettant trois lames de charbon et deux lames de zinc intermédiaires ; on augmente ainsi la surface des électrodes de l'élément toujours unique. Un couple de ce genre est souvent employé, seul ou associé à d'autres identiques, pour exciter des bobines de Rhumkorff.

M. Grenet plaçait autrefois un tube de plomb partant du couvercle et allant jusqu'au fond du liquide. Ce tube servait à insuffler de l'air et à agiter le liquide. Cette disposition très

heureuse a été abandonnée dans la pratique ordinaire ; mais nous verrons que l'idée de M. Grenet avait un grand mérite. Quoique cet élément soit sans vase poreux, c'est à tort qu'on l'appelle quelquefois, — *à un seul liquide ;* en réalité, il y a deux liquides mélangés, — acide sulfurique destiné à agir sur le zinc ; — mélange d'acide et de bichromate destiné à dépolariser le charbon.

Pile de M. Trouvé

La pile de M. Trouvé représentée par la figure 55 dérive de la pile précédente. L'auteur a placé dans un cadre convenable

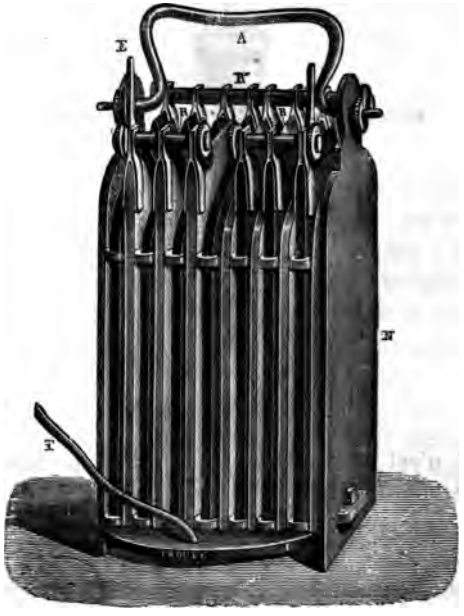

Fig. 55.

de caoutchouc durci un certain nombre de plaques de zinc et de charbon, maintenues à une distance régulière très petite, de manière à pouvoir être associées pour former, soit un seul élément à grande surface, soit deux éléments d'une surface moitié moindre réunis en tension.

Le cadre ou boîte dans lequel sont placées lesdites plaques

est formé d'une base et de deux montants verticaux N reliés et maintenus à la partie supérieure par la poignée A. Les distances entre les plaques sont maintenues par des jarretières de caoutchouc souple placées sur les charbons dans le sens horizontal ; en cas de secousse accidentelle, ces bandes de caoutchouc amortissent le choc, ce qui est important pour les charbons ; car leur fragilité est telle, qu'il faut se tenir en garde contre les ruptures. Des pinces métalliques mobiles et élastiques se mettent à cheval sur les zincs et les charbons, et sont rattachées à des tringles horizontales qui réunissent plusieurs plaques de zinc ou de charbon.

Dans la figure, on voit, en avant, à droite, trois plaques de charbon réunies ensemble : c'est le pôle positif de la pile; les trois plaques de zinc correspondantes sont à l'arrière-plan, réunies entre elles et à trois autres plaques de charbon; enfin, les trois dernières plaques de zinc sont réunies en avant et à gauche : c'est le pôle négatif de la pile qui est donc composé de deux éléments réunis en tension.

Ces deux éléments, on l'a déjà compris, plongent dans une même auge contenant le liquide ou plutôt le mélange ; il y a bien une certaine perte de courant par les liquides, mais on réalise ainsi une simplicité qui fait plus que compenser le petit défaut en question.

Un tube T permet de souffler de l'air qui arrive à la partie inférieure du liquide, l'agite et contribue à la dépolarisation. D'ailleurs, on peut, au moyen de la poignée, agiter la pile dans le liquide et obtenir à très peu près le même effet que par l'insufflation de l'air.

En résumé, on voit que la disposition de M. Trouvé a les avantages suivants :

Elle permet un démontage facile et rapide de toutes les parties de la pile, commodité qui manque à l'élément Grenet;

Les plaques, une fois démontées, peuvent être lavées commodément, ce qui évite les détériorations lentes par les acides;

Les plaques de zinc peuvent être réamalgamées très commodément et remplacées, quand elles sont usées, sans qu'il faille avoir recours à un constructeur spécial;

Les pinces lavées et séchées peuvent servir indéfiniment;

Enfin, la pile peut être combinée en deux ou plusieurs éléments ou disposée en un couple unique.

Pile pneumatique de Byrne

Le Dr Byrne, de Brooklyn (New-York), a réalisé sur les principes précédents une pile qui a beaucoup attiré l'attention en 1878 et qui mérite de la fixer par les résultats qu'elle donne.

L'électrode positive est formée par une plaque de zinc, et placée entre deux électrodes négatives comme dans la pile Grenet. L'électrode négative double est, en réalité, une feuille de platine fort mince. Mais M. Byrne a tenu compte de ce que cette feuille mince a une conductibilité insuffisante, et il a placé derrière le platine une feuille d'égale étendue de cuivre. De plus, pour éviter que ce cuivre ne fût attaqué, il l'a enveloppé de plomb. De telle sorte que l'électrode se trouve en réalité composée :

1° D'une feuille de cuivre;

2° D'une feuille de plomb qui l'enveloppe absolument et à laquelle elle est soudée;

3° D'une feuille mince de platine placée sur la face intérieure, et soudée au plomb;

4° D'une couche de vernis qui protège le plomb partout où il n'est pas recouvert par le platine.

L'élément est placé dans un grand vase carré d'ébonite, muni d'un couvercle de même matière.

Le couvercle porte les deux électrodes négatives; entre elles une tige de laiton commande la plaque de zinc et permet de plonger le zinc dans le liquide ou de le soustraire à son contact quand la pile ne doit pas fonctionner.

Enfin, M. Byrne joint à son élément un soufflet en caoutchouc très heureusement disposé, et au moyen duquel il insuffle de l'air et agite le liquide, comme le faisait M. Grenet dès 1857.

L'intensité du courant fourni par cet élément est considérable; il est essentiellement propre aux applications médicales et spécialement aux cautérisations.

Avec 10 éléments semblables on a pu rougir un fil de platine de 80 centimètres de long et de 2 millimètres de diamètre (exactement 21/10 de millim). L'avantage de l'insufflation est rendu frappant par cette expérience; quand on souffle, l'incan-

descence devient plus vive; quand on cesse de souffler, elle pâlit aussitôt.

La force électromotrice de cet élément varie peu (1,73 à 1,97), comme on le verra ci-après; mais la résistance très variable (de $0^{ohm},78$ à 0,14) est toujours fort petite.

Cette faible résistance tient :

1° A la nature de l'électrode négative qui est très bien combinée et bien supérieure à l'électrode de charbon;

2° A la grande conductibilité du liquide très riche en acide sulfurique;

3° A la température très élevée qui se produit lorsque le circuit est fermé et l'air insufflé; ce qui a pour effet de diminuer encore la résistance du liquide.

Agitation du liquide

Nous avons déjà parlé de l'utilité d'agiter le liquide ou les électrodes d'une pile sujette à se polariser. Il en résulte un dégagement de bulles d'hydrogène qui diminue la polarisation. Il arrive, d'ailleurs, quelquefois, que des précipités peu conducteurs se forment sur les électrodes conductrices, et que l'agitation les fait tomber au fond du vase. Ce second motif se présente pour la pile au bichromate; il arrive, en effet, dans certains cas, qu'il se forme, indépendamment de l'alun de chrome, un précipité jaune qui recouvre partiellement le charbon et diminue l'intensité de la pile.

Dès ses débuts, M. Grenet, à qui on doit la forme très heureuse de cet élément que nous avons fait connaître, avait disposé un tube de plomb descendant jusqu'au fond du liquide; à ce tube on en reliait un autre de caoutchouc par lequel on soufflait de l'air, soit avec la bouche, soit avec un soufflet. Cet air traversait le liquide du fond à la surface, l'agitait et dépolarisait la pile; c'était là, du moins, ce qu'on admettait.

M. Preece a récemment fait des expériences très étendues sur l'effet de l'insufflation de l'air dans la pile de Byrne, qui ont renouvelé les idées qu'on avait sur le sujet.

M. Ladd avait annoncé que l'insufflation d'oxygène ne donnait pas plus et celle de l'hydrogène pas moins d'effet que celle de l'air. M. Preece a confirmé l'exactitude de ce fait, et a pu obtenir les mêmes effets d'excitation en injectant du

liquide dans le liquide. Il est donc bien établi qu'ici l'air n'a pas chimiquement, mais seulement par l'agitation qu'il pr duit.

M. Preece a démontré également que la force électromotrice, si elle n'est pas invariable, ne varie du moins qu'en des limites assez peu éloignées, entre 1v,73 et 1v,97. Il rés de là que la principale cause du changement de l'intensité courant n'est pas dans la dépolarisation au sens ordinaire mot.

Ses expériences, d'autre part, ont prouvé que la résista intérieure de la pile varie beaucoup à mesure que la tempé ture du liquide s'élève sous l'influence de l'agitation. C'est que montre le tableau ci-après :

TEMPÉRATURE		F. E.	RÉSISTANCE
Fahr.	Centigr.	Daniell = 1	Ohm = 1
80	26,66	1,73	0,78
100	37,77	1,88	0,61
120	48,88	1,92	0,35
140	60,00	1,97	0,24
160	71,11	1,97	0,19
180	82,22	1,97	0,17
200	93,33	1,97	0,14

Pour éclaircir la question davantage encore, M. Preec soumis le liquide à une expérience directe, en dehors d pile et du contact du zinc; il a employé deux électrodes platine, comme on fait presque toujours quand on veut étu les résistances des liquides, et il a trouvé les chiffres suiva

TEMPÉRATURE		RÉSISTANCE
Fahr.	Centigr.	en ohms.
70	21,11	1,78
90	32,22	1,50
110	43,33	1,37
130	54,44	1,15
150	65,55	1,00
170	76,66	0,79
190	88,88	0,43
210	99,99	0,20
215 (ébullition du liquide)		0,04 (vari

Mais la grande élévation de température ne se produit par l'action seule de l'acide sur le bichromate de potasse, n'arrive qu'en présence du zinc. On est fondé à croire l'agitation du liquide par insufflation a pour effet de reno

ler rapidement l'acide au contact du zinc, et d'enlever continuellement la couche de sel qui se forme et qui ne peut manquer de ralentir l'action ultérieure de l'acide dans l'état de repos. Cette agitation est surtout nécessaire pour provoquer le renouvellement du contact (entre le liquide et l'électrode positive), quand les électrodes sont très voisines l'une de l'autre, comme c'est le cas dans les piles de Grenet, de Trouvé et de Byrne, par la raison que le mouvement naturel des liquides est alors plus lent et plus difficile.

D'autres inventeurs, sentant l'utilité de l'agitation du liquide, ont cherché à améliorer le procédé indiqué par M. Grenet. Ils ont (M. Chutaux le premier, M. Camacho depuis) disposé plusieurs éléments en cascades et établi une circulation du liquide, d'où résulte un renouvellement de la liqueur active au contact des électrodes.

Échauffement des piles

Nous sommes amenés ici à faire une observation fort simple, dont nous ne voyons pas que personne se soit avisé.

Toutes les fois qu'une pile travaille activement elle s'échauffe. La loi de cet échauffement a été donnée par M. Joule : *la chaleur se répartit dans les différentes parties du circuit proportionnellement à leur résistance.*

1° Si la résistance du circuit extérieur R est égale à la résistance intérieure de la pile r, la chaleur se répartit par parties égales entre la pile et le circuit. Les chaleurs spécifiques entrent alors en jeu, et il pourra arriver que le fil soit porté à l'incandescence, tandis que l'échauffement de la pile sera à peine sensible, surtout si elle a une grande masse;

2° Si la résistance du circuit R est très grande par rapport à celle intérieure r, toute la chaleur sera appliquée à échauffer le fil. C'est le cas de la télégraphie en général, et si les conducteurs ne sont pas échauffés d'une manière appréciable, cela tient à ce que la quantité d'électricité mise en jeu est fort petite, et le refroidissement a lieu par une surface énorme ;

3° Si, au contraire, le circuit est très peu résistant par rapport à la pile, celle-ci s'échauffe beaucoup. C'est ce qu'on observe quand on monte une pile Bunsen pour faire de la lumière électrique, etc., etc.

Mais si la pile s'échauffe, il en résulte que sa résistance diminue; parce que la conductibilité du liquide augmente avec la température.

D'autre part, pour peu que le circuit s'échauffe, sa résistance augmente, parce que la conductibilité des métaux diminue quand la température s'élève. Par ces deux raisons, la disproportion entre les résistances R et r va en s'augmentant par l'effet même du passage du courant. Il y a là une réaction de l'effet sur sa cause, que nous avons tenu à signaler et dont on voit des exemples analogues dans l'étude des machines magnéto-électriques.

S'il n'y avait pas dans les piles d'actions locales perdues pour la production du courant, ce que nous venons de dire serait complet; mais il est clair que les actions locales produisent de la chaleur qui n'est pas répartie conformément à la loi de Joule, mais, au contraire, concentrée dans la pile.

Enfin, M. Preece a montré que l'échauffement pouvait être artificiellement obtenu par l'agitation du liquide; en d'autres termes, l'action chimique qui détermine le flux électrique peut être activée par des moyens extérieurs.

Pile Camacho

Nous avons dit plus haut que M. Chutaux avait cherché à obtenir l'agitation des liquides favorable à la pile au bichromate de potasse, en disposant ses éléments en cascades; il les plaçait les uns au-dessous des autres et faisait passer la liqueur dans deux ou trois couples successivement.

Cette disposition nous paraît fort encombrante, et nous préférons celle de M. Camacho qui est représentée par la figure 56.

Les vases sont placés sur des gradins et comme en escaliers; le liquide tombe d'un réservoir spécial dans le vase poreux de l'élément le plus élevé; il en sort à la partie inférieure et est conduit par un siphon de caoutchouc souple dans le vase poreux suivant, et ainsi de suite.

L'électrode négative est composée d'une tige de charbon et d'une masse considérable de fragments de charbon de cornue qui emplit tout le vase poreux; l'énorme surface de cette électrode rend la polarisation très lente.

Nous avons recommandé cette disposition pour toutes les

piles qui sont sujettes à se polariser, c'est-à-dire qui n'ont pas un agent dépolarisateur absolument efficace; elle trouve ici une application très heureuse, qui avait été indiquée déjà par

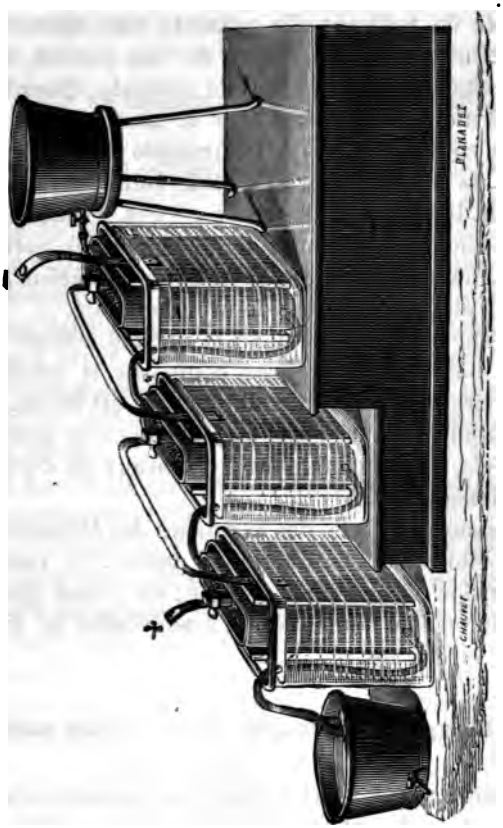

FIG. 56.

M. Gaugain. Ce physicien a publié (1) des tableaux comparatifs qui montrent combien est grande l'influence des fragments de charbon ajoutés autour de la plaque principale.

(1) *Annales télégraphiques*, mai-juin 1876, page 245.

Pile Delaurier

La pile de M. Delaurier se rattache par analogie aux piles à bichromate de potasse; elle présente une électrode de zinc dans la cellule extérieure, autour du vase poreux, et une électrode de charbon dans la cellule centrale. Quand on monte la pile, on met de l'eau pure avec le zinc, et avec le charbon un liquide composé d'eau, de bichromate de potasse, de sulfate de soude, de sulfate de fer et d'acide sulfurique.

Au début la résistance est assez grande, à cause de l'eau qui baigne le zinc; mais bientôt il passe par les pores du diaphragme une certaine quantité du liquide intérieur, et la résistance de l'élément diminue de près de moitié.

Il est difficile de savoir au juste quelles actions chimiques prennent naissance entre ces composés si nombreux, soit quand le circuit est ouvert, soit quand il est fermé. Quoi qu'il en soit, la pile Delaurier est employée par un grand nombre d'industriels, notamment pour les travaux de dorure, argenture, nickelage, etc...

On attribue une partie des avantages des éléments Delaurier aux proportions de ses différentes parties. Le vase poreux a une dimension relativement grande; on y met deux plaques de charbon au lieu d'une, ce qui a pour effet de diminuer la résistance intérieure.

Pile à bioxyde de manganèse et acide sulfurique.

M. Guignet paraît avoir proposé le premier de dépolariser l'électrode des piles avec un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique. M. Leroux a étudié ce couple (1) et a constaté que ce mélange perdait en dix ou quinze minutes tout pouvoir dépolarisateur. Il a constaté que, en élevant la température jusqu'à 73°, on obtenait une dépolarisation beaucoup plus parfaite.

Il ne sera que rarement possible de chauffer des éléments; il peut arriver, cependant, des cas où l'on puisse, sans aucun surcroît de dépense, maintenir une pile à une température

(1) *Comptes rendus*, 1853, tome XXXVII, page 355.

élevée, par exemple, dans la chambre des chaudières d'une grande usine.

L'expérience de M. Leroux est, d'ailleurs, intéressante, parce qu'elle montre la liaison entre la faculté dépolarisante, d'un mélange et sa capacité à produire l'oxygène.

Pile à bioxyde de manganèse et acide chlorhydrique

Nous avons déjà eu occasion de dire que le chlore pouvait jouer le rôle de dépolarisant; M. Leroux a songé à dégager du chlore autour de l'électrode de charbon au moyen du mélange de pyrolusite et d'acide chlorhydrique qui est indiqué dans les traités de chimie.

On sait que, dans cette réaction, le peroxyde de manganèse abandonne son oxyde à l'hydrogène de l'acide chlorhydrique; la moitié du chlore devenu libre se combine avec le manganèse pour former du protochlorure de manganèse, l'autre moitié du chlore se dégage.

M. Leroux a constaté qu'il suffisait d'une température de 35° pour obtenir le maximum d'intensité.

Nous avons observé que cette pile, au début de son action, a une force électromotrice supérieure à celle de Bunsen; étant donné, d'autre part, qu'il suffit de la maintenir à 35° pour obtenir la dépolarisation, on peut penser que cette pile pourrait, dans beaucoup de cas, être substituée à celle de Bunsen; en effet, il est facile d'obtenir au soleil une température de 35° par l'interposition de vitrages agissant comme ceux des serres chaudes.

L'acide chlorhydrique et le chlore ne sont pas plus désagréables que l'acide hypoazotique, et ne créeraient pas d'infériorité marquée à la pile qui nous occupe ici.

Le chlorure de manganèse qui s'y forme est soluble dans l'eau et facile, par conséquent, à séparer du bioxyde de manganèse restant; de sorte qu'on ne perdrait aucune partie de la pyrolusite à la fin d'une opération, pourvu qu'on démontât la pile presque aussitôt après qu'on n'en a plus besoin.

TROISIÈME PARTIE

PILES DIVERSES

Piles sèches. — Piles à consommation de charbon. — Piles à électrodes identiques. — Pile à gaz oxygène de Becquerel. — Piles à gaz. — Piles secondaires. — Piles de Planté.

Piles sèches

Nous décrirons sommairement les piles dites *sèches*, dans lesquelles le liquide est remplacé par une substance à peine humide ou par un corps gras.

En réalité, ces piles ne sont pas sèches et cessent de fonctionner quand elles sont complètement desséchées. Au début, on composait les couples de feuilles très minces de zinc et de cuivre entre lesquelles on mettait une feuille de papier imbibée d'huile ou d'eau salée et presque sèche (1).

Zamboni, en 1812, a proposé une disposition plus originale et qui n'a été que peu modifiée; voici comment on construit ces piles. On prend une feuille de papier étamé d'un seul côté; sur la face nue de la feuille on étend uniformément avec un pinceau une couche mince de peroxyde de manganèse délayé dans du lait ou de l'eau gommeuse, ou même de la colle de pâte; on laisse sécher, puis on superpose un certain nombre de feuilles semblables et on découpe avec un emporte-pièce des séries de rondelles de 3 centimètres de diamètre environ qu'on superpose en les plaçant toutes dans le même sens.

Pour donner quelque solidité à cet ensemble, on empile ces

(1) Voir Lamé, *Cours de physique*, 2e édition, 1840, et Wiedemann, *Galvanismus*, 2e édition, 1874, 1er vol., page 72.

rondelles dans un tube de verre bien verni à l'intérieur; on les serre le plus possible pour assurer les contacts; on termine la pile à ses deux extrémités par deux plaques métalliques qui en sont les rhéophores. Ces plaques ont un diamètre un peu plus grand que les rondelles de la pile, et présentent des trous dans lesquels on fait passer des cordons de soie qui maintiennent la colonne comprimée et peuvent même dispenser du tube de verre dont nous avons parlé.

Il faut avoir soin, surtout quand on supprime ce tube, de garantir la pile du contact de l'air au moyen de couches de gomme laque ou de soufre; sans cela des pertes auraient lieu par l'humidité de l'air et les effets de la pile seraient très amoindris.

La force électromotrice de ces piles est considérable, à cause du grand nombre d'éléments qui les composent, à ce point qu'on en peut tirer des étincelles. La résistance intérieure de ces piles est énorme, comme il est aisé de le comprendre; ce qui explique comment elles ne fournissent de courant appréciable qu'avec les galvanomètres les plus sensibles.

On s'explique facilement comment les piles sèches ne reprennent que lentement leur charge après qu'on les a déchargées et comment elles n'atteignent pas leur charge maximum dans une atmosphère humide.

Les piles de Zamboni n'ont pas une durée indéfinie; on constate au bout de quelques années qu'elles ont perdu toute leur force. Dans les derniers temps, quand elles sont déjà affaiblies, on peut leur rendre une partie de leur énergie en les exposant à une forte chaleur. Il est probable qu'on active ainsi les actions chimiques.

La réaction chimique qui s'opère dans chacun des éléments est fort simple : le peroxyde de manganèse se décompose et l'étain s'oxyde à ses dépens. Il faut remarquer que le bioxyde joue à la fois le rôle d'électrode conductrice et de substance active. Le papier joue seulement le rôle de conducteur, et cela grâce à l'humidité qu'il renferme. Quand cette humidité a disparu, la pile cesse de produire de l'électricité, et il suffit de la démonter et de l'exposer à l'air humide pour qu'elle reprenne ses propriétés électromotrices.

On reconnaît par expérience que les piles sèches ont toutes les propriétés des piles ordinaires; on trouve à cet égard des

renseignements précis dans divers ouvrages et notamment dans le *Traité d'Électricité* de Gavarret, auquel nous avons fait quelques emprunts dans ce qui précède.

Les piles sèches ont été employées autrefois à faire tourner de petits appareils fondés sur l'attraction et la répulsion des corps électrisés. On avait cru réaliser ainsi le mouvement perpétuel; mais, après quelques années, ces appareils s'arrêtaient, prouvant une fois de plus l'erreur dans laquelle on était tombé. Ces joujoux scientifiques sont maintenant passés de mode; on n'en construit plus guère, mais ils sont décrits et figurés dans presque tous les ouvrages de physique.

Aujourd'hui les piles sèches n'ont plus d'emploi que dans les électroscopes, notamment celui de Bohnenberger, dont on trouve partout la description.

Piles à consommation de charbon

Dans tout ce qui précède, nous avons montré que la combustion ou la dissolution du zinc est le principal, presque le seul moyen mis en œuvre pour produire l'électricité voltaïque. Ainsi chaque équivalent d'électricité coûte au minimum un équivalent de zinc, plus un équivalent d'une ou de plusieurs autres substances.

Là est la cause du prix élevé de l'électricité, et on peut raisonnablement se demander s'il ne serait pas possible d'utiliser la combustion du charbon par exemple, qui donne la chaleur dans tous nos foyers, à la production des courants électriques.

Dès à présent, comme on sait, les machines magnéto-électriques à courant continu, dont la machine Gramme est le type le plus connu, présentent une solution de ce problème; en effet, quand une machine Gramme est mise en mouvement par un moteur à vapeur, on doit voir, dans cet ensemble d'appareils, une transformation en électricité de la chaleur produite par la combustion du charbon dans le foyer du moteur. C'est là une solution indirecte, puisque la chaleur est d'abord transformée en force motrice et ensuite la force en électricité; mais c'est une solution très bonne et dès aujourd'hui consacrée par la pratique.

Si l'électricité produite par les machines Gramme coûte peu, c'est parce qu'elle est produite par la combustion de la houille,

qui est jusqu'ici la source la plus avantageuse d'énergie : énergie qui peut se présenter sous forme de chaleur, d'énergie chimique, de mouvement ou d'électricité, et qui peut être transformée dans l'une ou l'autre de ces quatre manifestations.

Il est possible, d'ailleurs, que, par la suite, on arrive à transformer directement en électricité la chaleur dégagée par la combustion du charbon. M. Becquerel a même réalisé à titre d'expérience un couple voltaïque dans lequel le charbon est l'élément consommé.

« Si l'on fixe, dit-il, à l'une des extrémités du fil d'un galva-
« nomètre, un creuset de platine rempli de nitrate ou de chlo-
« rate de potasse fondu, et que l'on attache à l'autre extrémité
« un morceau de charbon de cornue dont le bout a été préala-
« blement porté au rouge ; en plongeant ce charbon incandes-
« cent dans le sel en fusion, on a un courant énergique dans
« un sens tel, que le charbon est négatif et le nitrate de potasse
« positif. Cet effet est dû à la combustion vive du charbon aux
« dépens de l'oxygène du bain en fusion (1). »

En d'autres termes le charbon joue ici le rôle du zinc, le rôle d'électrode positive, et se présente comme pôle négatif de cet élément.

La même expérience a été faite par M. Jablochkoff qui ne connaissait pas le passage que nous venons de rapporter.

Il faisait fondre du nitrate de soude dans une petite marmite de fonte de fer; le charbon plongé dans cette liqueur se consumait aux dépens de l'oxygène du nitrate ; la fonte restait inattaquée. Au moyen d'un galvanomètre, il put reconnaître que le charbon jouait le rôle d'électrode positive, ou soluble, ou génératrice, et la fonte de fer celui d'électrode conductrice ou négative (pôle positif).

Il y a là un phénomène curieux d'inversion; si, en effet, au lieu de nitrate fondu en fusion ignée, on employait du nitrate dissous dans l'eau à la température ordinaire, les mêmes électrodes joueraient des rôles opposés, le fer serait attaqué et serait l'électrode génératrice, tandis que le charbon serait, comme dans toutes les piles où nous l'avons vu employé, l'électrode conductrice. Nous ne connaissons pas d'autre exemple de cette inversion; mais il nous paraît certain qu'on

(1) *Traité d'électricité et de magnétisme.* Becquerel, 1855.

en découvrira beaucoup d'autres, et cette particularité devra trouver son explication dans une théorie chimique complète des couples voltaïques.

Piles à électrodes identiques

Nous avons jusqu'ici toujours rencontré dans les piles deux électrodes distinctes plongeant dans un ou dans deux liquides.

Nous voulons montrer qu'on peut composer des piles avec deux électrodes identiques, pourvu qu'elles plongent dans deux liquides différents; le sens du courant sera déterminé, parce que l'un des liquides attaquera plus vivement son électrode et que l'autre attaquera la sienne moins vivement ou pas du tout.

Nous en donnerons un exemple fort simple : si l'on place, dans un vase, d'abord une solution saturée de sulfate de cuivre, puis, par-dessus, de l'eau acidulée, ou de l'eau salée, ou de l'eau pure; si l'on met debout dans ce vase une lame de cuivre, on la verra s'attaquer dans le haut et se charger de cuivre dans le bas. Il est clair qu'on a là un élément de pile : cuivre-eau acidulée-sulfate de cuivre-cuivre.

Cette expérience permet d'expliquer comment une goutte de sulfate de cuivre jetée sur du cuivre y produit une attaque, de même qu'une goutte de nitrate d'argent sur une plaque d'argent. Il arrive que, par différence de densité, la solution plus saturée se porte vers le bas et la solution moins chargée vers le haut; par suite, un courant prend naissance qui transporte le métal d'un point à un autre (1). Pour qu'il n'y ait aucune action, il faudrait que la composition du liquide fût partout la même.

Nous avons cru devoir noter ces observations, pour que le lecteur voie que divers phénomènes non électriques en apparence ne s'expliquent, en réalité, que par l'électro-chimie.

Piles à électrodes inattaquées

Dans toutes les piles précédemment décrites nous avons rencontré une électrode métallique génératrice; cette électrode se dissout dans le liquide qui la baigne, et cette action

(1) *Magnetism and Electricity*, Fred. Guthrie. London, 1876.

commande la production du courant. Mais les actions entre liquides peuvent également dégager de l'électricité.

Si l'on met, dans un vase séparé en deux cellules par une cloison poreuse, de l'acide dans une des cellules, une solution alcaline dans l'autre, il y aura réaction réciproque dans les pores du diaphragme et formation d'un sel; si l'on met deux plaques de platine dans ces liquides, on reconnaîtra qu'un courant circule dans un fil conducteur qu'on y reliera. Le pôle positif de cet élément correspond à l'acide. Rien ne serait changé si, au lieu de deux plaques de platine plongeant dans les deux cellules, il y en avait une de platine et l'autre d'or. Elles ne sont attaquées ni l'une ni l'autre; toutes deux sont électrodes conductrices, et il n'y a pas, en réalité, d'électrode génératrice.

Nous n'insisterons pas sur ces combinaisons voltaïques qui n'ont reçu aucune application jusqu'à présent. Il faut noter seulement que, en général, elles se polarisent comme les piles ordinaires. Une seule a été réalisée qui ne se polarise pas et qui doit être notée dans l'énumération que nous avons entreprise : c'est la pile à gaz oxygène de Becquerel.

Pile à gaz oxygène de Becquerel

Voici comment cet appareil est composé. Un tube de verre, fermé à la partie inférieure par une cloison poreuse, est introduit dans un flacon contenant de l'acide azotique; dans ce tube on verse de la potasse, et, dans chacun de ces liquides, on met une lame de platine, à laquelle aboutit un fil conducteur. Quand on ferme le circuit en faisant toucher les deux rhéophores, une action vive se produit, l'acide et la base entrent en combinaison. Mais cette réaction simple ne se produit pas seule, le courant ainsi engendré décompose l'eau ambiante; l'hydrogène se porte sur l'acide azotique qu'il réduit et ne se dégage pas sur l'électrode; par suite, il n'y a pas de polarisation; l'oxygène se porte sur la potasse, reste libre et se dégage autour de la lame de platine.

Cette pile est fort remarquable, parce que, seule jusqu'ici, elle dégage de l'oxygène à l'inverse de toutes les autres, qui dégagent de l'hydrogène (les piles totalement dépolarisées étant mises à part).

Elle présente, d'ailleurs, un grand intérêt historique, parce qu'elle est la première à courant constant qui ait été construite; c'est dans cet élément que, pour la première fois, on a employé deux liquides et un diaphragme poreux.

Piles à gaz

Nous avons expliqué comment un voltamètre dans lequel on avait dégagé de l'oxygène et de l'hydrogène pouvait devenir une source d'électricité; pour rendre ce fait sensible, il suffit d'attacher les fils d'un galvanomètre aux boutons d'un voltamètre ainsi chargé.

Si les électrodes du voltamètre sont plongées partie dans l'eau acidulée, partie dans les gaz dégagés au préalable, le voltamètre peut fournir un courant d'une assez longue durée; l'oxygène et l'hydrogène se recombinent au travers du liquide et le courant résultant de cette combinaison dure aussi longtemps qu'il y a du gaz en contact avec l'une et l'autre électrode.

Dans ces conditions un voltamètre devient réellement une pile à gaz; une fois les gaz consommés, on peut les remplacer et prolonger l'action de la pile, exactement comme on renouvelle les acides ou les sels dans les piles ordinaires.

M. Grove, à qui l'on doit ces appareils intéressants, en a varié la forme de différentes façons; il a également substitué à l'oxygène et à l'hydrogène d'autres gaz, comme le chlore, l'oxyde de carbone, le bioxyde d'azote, le gaz oléfiant, et réalisé des piles analogues à la première. Il a reconnu que certains gaz associés ne donnent pas de courant électrique : ainsi l'azote et l'oxygène, l'azote et l'hydrogène, le protoxyde d'azote et l'oxygène sont dans ce cas.

On peut associer en tension un certain nombre d'éléments comme celui que nous avons décrit, et vérifier que ces piles ont les mêmes propriétés générales que les piles ordinaires.

M. Gaugain a établi que les piles à gaz n'agissent, en réalité, que par les gaz dissous; si bien qu'elles s'affaiblissent par appauvrissement de la solution, tout comme les couples au sulfate de mercure et au sulfate de plomb.

Il est probable, d'ailleurs, que, en dehors de cet affaiblissement spécial, les piles à gaz sont sujettes à se polariser comme les autres, surtout quand il y a plusieurs éléments en circuit.

On a réalisé également des piles dans lesquelles un seul des corps actifs est gazeux, tandis que l'autre est liquide. Ainsi Grove a pu obtenir un courant en faisant agir l'oxygène sur le sulfate de protoxyde de fer, qui est sujet à s'oxyder et à se transformer en sulfate de peroxyde, ou en faisant agir l'hydrogène sur l'acide azotique qui est décomposé et abandonne de l'oxygène (1).

M. Ed. Becquerel a fait réagir l'hydrogène sur le chlorure d'or en présence du platine (2).

Ces expériences sont intéressantes, parce qu'elles montrent que les *actions,* dites de *présence,* que rencontrent les chimistes, sont souvent, sinon toujours, des actions voltaïques.

Les piles à deux gaz ou à un seul gaz ne sont pas susceptibles d'applications; l'intérêt fort grand qu'elles présentent est purement théorique.

Piles secondaires

Nous avons déjà dit qu'un voltamètre soumis à un courant électrique pendant un moment devient capable de fournir un courant contraire du courant excitateur. Ce fait capital a été observé pour la première fois par Gautherot, physicien français, en 1801 (3). Il nous a présenté sous l'une de ses formes, et la plus nette, le phénomène de la polarisation des électrodes.

Le courant ainsi fourni par le voltamètre est un *courant secondaire* et l'appareil devient un *élément secondaire.* On peut dire qu'il a été fourni par la pile et qu'il est rendu par l'élément secondaire.

Ritter montra dès le commencement de ce siècle que les éléments secondaires peuvent prendre une autre forme que celle du voltamètre; deux électrodes de cuivre, de fer, de bismuth, d'or, placées dans un liquide conducteur ou séparées par une rondelle de drap mouillé, constituent un élément secondaire. Il fit même des piles secondaires en empilant, soit

(1) Voir Gavarret, *Traité d'électricité,* 1er volume.

(2) Voir *Traité d'électricité et de magnétisme,* par MM. Becquerel, Paris, 1855, tome Ier, page 206.

(3) *Mémoires des Sociétés savantes et littéraires de la République française,* 1801, cités par Gaston Planté. *Recherches sur l'électricité.* 1879.

Mais si l'on charge séparément ces couples secondaires et qu'on les associe ensuite en tension, le courant total pourra avoir une énergie considérable et bien supérieure à celle du courant principal qui les a excités successivement.

Tout ceci deviendra plus clair par la lecture de l'étude dé-

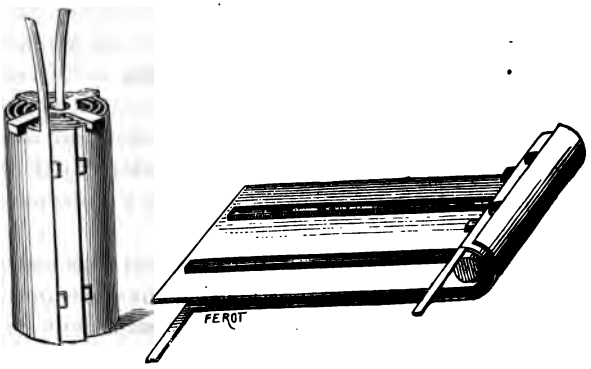

Fig. 57.

taillée que nous allons faire des couples secondaires à lame de plomb de M. Planté. Ce physicien s'est occupé depuis vingt ans de la question et il est arrivé par des efforts continuels et des progrès successifs à des résultats extraordinaires.

Piles de Planté

M. Planté a montré dès 1859 que le plomb est le métal le plus favorable pour constituer les piles secondaires, et il a accumulé depuis cette époque des preuves de cette supériorité. Les figures 57 et 58 montrent l'élément tel que M. Planté le fait construire aujourd'hui; dans une éprouvette de verre, de gutta-percha, ou de caoutchouc durci, sont placées deux lames de plomb enroulées en spirale, l'une parallèlement à l'autre, et maintenues à distance par deux cordes de caoutchouc enroulées en même temps; ces deux lames sont baignées dans une solution d'acide sulfurique au dixième. L'éprouvette est fermée par un bouchon cacheté dans lequel on a ménagé un petit trou, qui sert à mettre le liquide et à l'enlever, et qui donne passage aux gaz qui peuvent se dégager pendant la

charge de la pile. L'appareil est couronné par un couvercle de caoutchouc durci sur lequel sont placées deux attaches qui communiquent aux deux électrodes; on y voit aussi des pinces

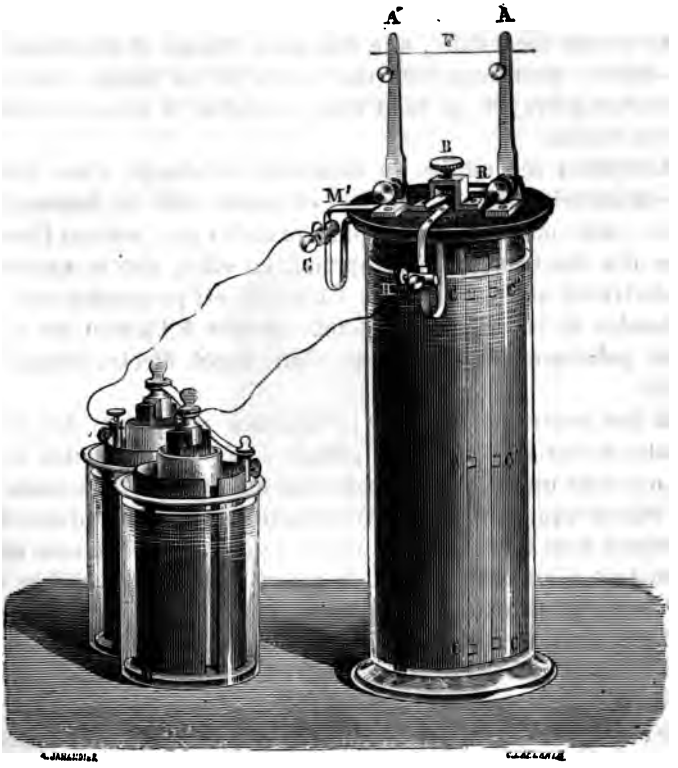

Fig. 58.

pour tenir des fils métalliques qu'on peut rougir et fondre avec le courant secondaire.

Pour charger au maximum cet élément secondaire, il faut deux couples de Bunsen ou, à leur défaut, trois couples de Daniell. Pendant que la charge se fait, l'une des électrodes s'oxyde, une couche brune de peroxyde de plomb s'y voit bientôt et l'aspect métallique disparaît complètement; l'autre électrode change également d'aspect, sa surface se couvre d'une couche pulvérulente grise.

Quand la charge est arrivée à son maximum, c'est-à-dire quand l'oxygène commence à se dégager de l'électrode brune, il est opportun de séparer le couple secondaire de la pile active, car le passage du courant polariseur n'a plus lieu qu'en pure perte.

Le couple secondaire, une fois ainsi chargé et abandonné à lui-même, peut conserver une partie de sa charge pendant plusieurs jours; et, au bout d'une semaine, il est encore loin d'être épuisé.

L'élément secondaire, au maximum de charge, a une force électromotrice égale à une fois et demie celle de Bunsen; il peut rougir un fil de platine plus ou moins gros suivant l'étendue des électrodes; on comprend, en effet, que la quantité d'électricité que peut fournir l'appareil est proportionnelle à l'étendue de la surface de plomb soumise à l'action du courant polariseur et recouverte d'un dépôt électro-chimique actif.

Il faut noter que la forme particulière (en spirale) des électrodes donne au couple une grande surface et une petite résistance sous un petit volume; de sorte qu'un élément secondaire de Planté équivaut à un élément actif ou ordinaire d'une dimension tout à fait inaccoutumée : le petit modèle a une surface de 8 décimètres carrés, le grand modèle une surface de 40 décimètres carrés.

Le courant fourni par l'élément secondaire peut produire des décompositions chimiques, agir sur un électro-aimant, etc.; mais, si l'on mesure son intensité d'une façon ou d'une autre, par exemple avec un galvanomètre, on la voit décroître à partir du maximum dont nous avons parlé plus haut. Cette décroissance est assez lente si le circuit a une grande résistance et si, par conséquent, l'électricité s'écoule en petite quantité; elle est, au contraire, très rapide si le circuit n'a qu'une faible résistance, parce que l'électricité s'écoule en grande quantité.

La période de décharge donne lieu à une observation intéressante; la pile se décharge complètement en apparence; mais, si on la laisse reposer quelques minutes en circuit ouvert, on constate qu'elle a retrouvé une certaine énergie et qu'elle peut fournir encore une certaine quantité d'électricité. La pile ainsi déchargée de ce premier *résidu* et abandonnée à elle-même encore quelque temps, fournira un second *résidu*, moin-

dre, il est vrai, que le premier. Et celui-là ne sera pas le dernier : on pourra en obtenir encore plusieurs autres. M. Planté a fort bien expliqué cette particularité : l'élément secondaire, quand il devient actif, se décharge, et en même temps il se polarise, comme font les piles à un seul liquide ; cette polarisation acquiert en un certain temps une force presque égale à celle de l'élément secondaire déjà affaibli, et l'action cesse ou se réduit à très peu de chose ; si on laisse alors reposer la pile, elle se dépolarise d'elle-même, comme il arrive à toutes les piles à un seul liquide polarisées par leur action même; la pile, une fois dépolarisée, se trouve de nouveau prête à fournir

Fig. 59.

un courant ; mais dans cette nouvelle décharge elle se polarise de nouveau et ainsi de suite.

Considérons enfin l'élément secondaire déchargé complètement ou presque complètement, on peut le recharger avec deux éléments Bunsen comme la première fois : mais il est digne de remarque qu'une charge nouvelle est donnée d'autant plus rapidement que l'on y procède plus promptement après la décharge.

D'ailleurs, un élément secondaire est d'autant meilleur qu'il a été chargé et déchargé un plus grand nombre de fois ; au commencement, quand il est presque neuf, il y a avantage à polariser les électrodes tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre et à renverser plusieurs fois le sens de la charge; mais, quand l'élément est formé, il faut, au contraire, avoir grand soin de le charger toujours dans le même sens. Si l'on néglige cette précaution, on augmentera beaucoup le temps de la charge, car il faut réduire l'oxyde de plomb qui peut rester

encore sur l'une des électrodes et oxyder à nouveau la lame précédemment négative. Mais, après cette opération, l'élément secondaire a repris toute sa qualité; on pourrait même dire qu'il en a plutôt encore gagné.

La figure 59 montre une forme particulière que M. Planté a donnée à l'élément secondaire et qu'il a désignée sous le nom de *briquet de Saturne*. On voit à la partie supérieure de la boîte deux petites pinces entre lesquelles est tendu un fil de platine; chaque fois que, en appuyant avec le doigt, on amène au contact les deux ressorts placés sur la base, la pile envoie un courant au travers du fil de platine et le rougit, d'où résulte l'inflammation presque instantanée de la bougie. Avec un briquet de Saturne bien chargé, on peut allumer cent fois la bougie, et c'est seulement après ce grand nombre d'inflammations qu'on a besoin de le recharger avec trois éléments Daniell. C'est là un nouveau moyen d'obtenir du feu et c'est un moyen très économique, car le couple secondaire lui-même ne dépense rien et la pile de charge ne consomme que quelques grammes de sulfate de cuivre pour un travail très prolongé du briquet.

Ce même appareil peut servir à mettre le feu aux mines pour l'usage civil ou militaire ; l'expérience montre que, avec des amorces à fil de platine assez fin (1 vingtième de millimètre), on peut produire une inflammation à travers un fil de cuivre de 900 mètres de longueur et de 3 millimètres de diamètre.

Avec un appareil du même genre, les médecins peuvent cautériser une plaie, et cette application est déjà assez répandue ; un élément secondaire est, en effet, beauconp plus facile à transporter dans un hôpital et surtout chez un malade que les éléments actifs qu'il peut remplacer.

Enfin les éléments secondaires peuvent être associés en tension ou en quantité, et constituer des piles capables de produire tous les effets des piles ordinaires les plus puissantes. La figure 56 représente la pile secondaire telle que l'a disposée M. Planté.

Suivant les cas, il faudra varier le nombre et la dimension des couples afin d'obtenir la tension et la quantité voulues. Ici, nous avons 20 éléments rangés en deux lignes ; à la partie supérieure est un commutateur très heureusement combiné, qui, dans la position figurée, met les 20 éléments en

quantité et dans une autre position, à angle droit de la première, les met en tension. La première position répond à l'arrangement indiqué par la figure 62; toutes les électrodes paires sont réunies ensemble, toutes celles de rang impair ensemble; elles constituent un élément unique d'une surface vingt fois plus grande que chacun des composants. La seconde position

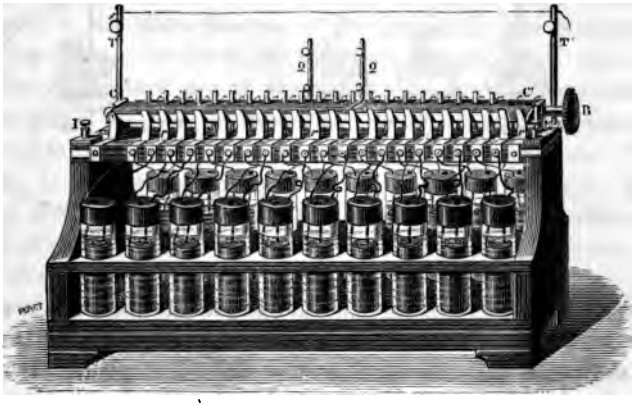

Fig. 60.

réalise l'association indiquée par la figure 63; les éléments sont en chaîne, l'un à la suite de l'autre, dans un circuit unique; ils sont en tension. Les deux petites figures 61 montrent le commutateur en section, dans les deux positions

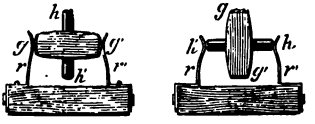

Fig. 61.

de quantité et de tension. C'est dans la première condition qu'on fait la charge de la pile; deux éléments Bunsen y suffisent et la produisent complètement dans un temps plus ou moins long, suivant leur dimension et suivant l'étendue des électrodes de plomb à polariser. C'est dans la seconde position qu'en général on décharge la pile; elle est bien alors de 20 éléments. Elle équivaut, au début de son action, à 30 éléments Bunsen de très grande surface et rougit un fil de platine

long et fin, qui est représenté (fig. 60) attaché à deux pinces T et T'. On peut cependant décharger aussi la pile associée en quantité ; c'est alors qu'on fait usage des pinces Q et Q'.

A mesure que la décharge se fait, la tension diminue comme nous l'avons expliqué à propos de l'élément secondaire unique.

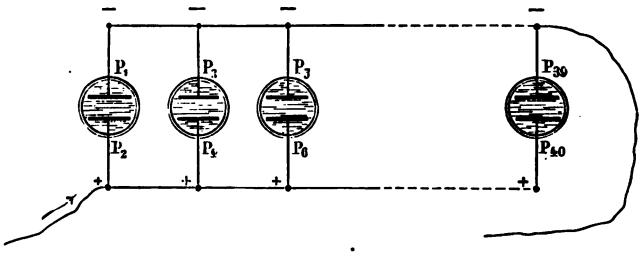

Fig. 62.

Si on a mis une minute à charger la pile secondaire en quantité avec 2 éléments Bunsen, on ne peut pas attendre que la décharge en tension fournisse les effets de 30 éléments Bunsen de même taille pendant plus de quatre secondes, car l'appareil ne crée pas d'électricité et ne peut que transformer

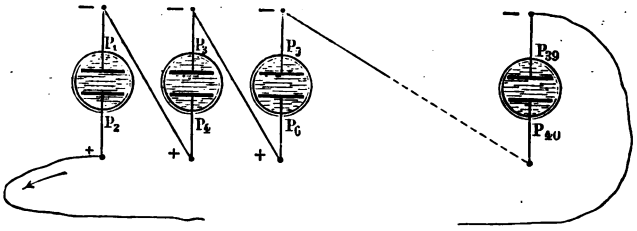

Fig. 63.

celle qu on lui a donnée. M. Planté a fait à ce sujet des expériences précises, et il a reconnu que, dans cette transformation, il se perd environ un dixième, ou, en d'autres termes, que le rendement de cette machine est des 9 dixièmes de la dépense.

On voit clairement que la pile secondaire ne peut donner que des effets de courte durée, mais dans un très grand nombre de cas on n'a pas besoin d'autre chose.

Si on veut, par exemple, enflammer simultanément un grand nombre de mines au moyen d'amorces en fil fin, on pourra y arriver en plaçant toutes ces amorces en dérivation, chacune par rapport aux autres et en faisant passer dans toutes ces amorces à la fois le courant d'une pile secondaire. Cette manière de procéder est assez économique; il est certain, en effet, qu'il est bien moins laborieux et moins dispendieux de monter 2 éléments Bunsen et de charger la pile secondaire, que de charger les 20 ou 30 éléments Bunsen dont elle tiendra la place, étant donné surtout que le service à demander à cette pile n'est que de quelques secondes et que l'opération n'est à faire que quatre ou cinq fois dans une journée. D'ailleurs, la pile secondaire est facile à transporter sur les différents chantiers d'un travail étendu, comme est le percement d'un grand tunnel ou le fonçage des puits d'une exploitation minière.

Dans les petits laboratoires, la dépense à faire pour monter une grande pile Bunsen arrête pour faire certaines expériences, soit pour la démonstration aux élèves, soit pour les recherches et les études du maître. La plupart de ces expériences deviennent possibles par l'emploi de la pile Planté. Si enfin on combine cet appareil avec la machine Gramme, au lieu de l'exciter avec une pile ordinaire, on supprime tout maniement d'acides et toutes dépenses autres que l'achat d'appareils qui sont destinés à durer indéfiniment.

M. Gaston Planté a réuni dans son laboratoire 800 couples secondaires qui équivalent à peu près à 1,200 éléments Bunsen de très grande surface. Il a donc pu disposer d'une des plus puissantes sources d'électricité que jamais physicien ait eue à sa disposition. Ses expériences poursuivies sans relâche ont été publiées dans les *Comptes rendus* de l'Académie des sciences; d'ailleurs, l'an passé il a condensé en un volume l'ensemble de ses travaux, sous ce titre : *Recherches sur l'électricité*. Paris 1879.

TABLEAUX NUMÉRIQUES

Nous avons réuni dans les pages suivantes un certain nombre de tableaux extraits d'ouvrages spéciaux ou de mémoires originaux.

On y trouvera d'abord les résistances spécifiques des corps solides, puis celles des principaux liquides qui entrent dans la composition des piles.

Nous avons cru devoir donner la table de M. Bineau, des densité et composition de l'acide sulfurique étendu, à tous les degrés de l'aréomètre, et une table de solubilités de certains sels et corps solubles qui peuvent être employés dans les piles.

Enfin nous avons réuni un grand nombre de mesures de force électromotice des combinaisons voltaïques les plus intéressantes. On y verra certaines divergences entre les expérimentateurs. Ces différences peuvent tenir à diverses causes, dont la principale est sans doute la variation de composition du liquide dans lequel baigne le zinc. En effet, les tableaux montrent que la force électromotrice des piles de Daniell et de Grove notamment, varie avec les proportions du mélange d'acide sulfurique et d'eau. Il y aurait donc une composition donnant une force électromotrice maxima; mais ce point particulier n'a pas été étudié jusqu'ici.

On verra que l'élément Daniell a une force électromotrice supérieure ou inférieure au Volt (unité de l'Association britannique) suivant la composition du liquide; on peut donc, sauf pour des mesures de grande précision, confondre le Volt avec le Daniell.

Conductibilités électriques des solides.

(Ed. Becquerel, *Annales de chimie et de physique*, 1846.)

A 12° centigrades. SUBSTANCES.	Métal écroui.	Métal recuit.
Argent pur (réduit du chlorure).....	93,448	100,00
Cuivre pur électro-chimique.....	89,084	91,439
Or pur.....	64,[illegible]	
Cadmium.....	2[illegible]	
Zinc.....		
Étain.....	[illegible]3,656	
Palladium.....	13,977	
Fer.....	12,124	12,246
Plomb.....	8,245	
Platine.....	8,042	8,147
Mercure à 14° centigr.....	1,8017	

Variations avec l[illegible] température

SUBSTANCES.	CONDUCTIBILITÉS à 0°.	à 100°.	COEFFICIENT. pour 1°.
Argent recuit.....	100	71,316	0,004022
Cuivre recuit.....	91,517	64,919	0,004097
Or recuit.....	64,960	48,489	0,003397
Cadmium.....	24,579	17,506	0,004040
Zinc.....	24,063	17,596	0,003675
Étain.....	14,014	8,657	0,006188
Fer recuit.....	12,350	8,387	0,004726
Plomb.....	8,277	5,761	0,004349
Platine recuit.....	7,933	6,688	0,001861
Mercure distillé.....	1,7387	1,5749	0,001040

Résistances spécifiques de divers solides

(W. Beetz. — *Annales de Poggendorff*, 1876.)

Mercure.....	1
Charbon d'une lampe Foucault (Duboscq).....	34
Charbon de cornue (Munich).....	90
— — (Ruhmkorff).....	724
— — (Nuremberg).....	5882
Graphite (crayon d'artiste. — Faber	219
Pyrolusite $Mn\,O^2$.....	8333 à 4347
Manganite Mn^2O^3HO.....	625 000 à 384.615

Résistances spécifiques déterminées par Matthiesen à 0°

(*Tableau calculé par* FLEEMING JENKIN).

SUBSTANCES.	RÉSISTANCE de 1 centimètre cube entre ses faces opposées.	RÉSISTANCE d'un fil de 1m de long. et de 1 m/m de diamètre.	RÉSISTANCE d'un fil de 1m de long pesant 1 gramme.	OBSERVATIONS.
Métaux.	Microhms.	Ohms.	Ohms.	
Argent recuit.....	1,521	0,01937	0,1544	On appelle *microhm* la millionième partie d'un *ohm* et *ohm* l'unité anglaise ou B. A. U. (British Association Unit.)
— écroui.....	1,652	0,02103	0,1680	
Cuivre recuit.....	1,616	0,02057	0,1440	
— écroui.....	1,652	0,02104	0,1469	
Or recuit.....	2,081	0,02650	0,4080	
— écroui.....	2,118	0,02697	0,4150	
Aluminium recuit.....	2,945	0,03751	0,0757	
Zinc écroui....	5,689	0,07244	0,4067	
Platine recuit.....	9,158	0,1166	1,96	
Fer recuit.....	9,825	0,1251	0,7654	
Nickel recuit....	12,60	0,1604	1,071	
Étain écroui...	13,36	0,1701	0,9738	
Plomb.....	19,85	0,2526	2,257	
Antimoine écroui.	35,90	0,4571	2,411	
Bismuth écroui.....	132,7	1,689	13,03	
Mercure.....	99,74	1,2247	13,06	
Alliages recuits ou écrouis.				
Argent 2 et platine 1...	24,66	0,3140	2,959	
Maillechort.....	21,17	0,2695	1,85	
Or 2 et argent 1..... .	10,99	0,1399	1,668	
Métalloïdes.		à la température		
Graphite spécimen n° 1.	2390	de	22°	
— — n° 2.	3780	—	22°	
— — n° 3.	41800	—	22°	
Charbon de cornue....	4280	—	25	
Charbon de pile Bunsen.	67200	—	26,2	
Tellure.....	212500	—	19,6	
Phosphore rouge.....	132 ohms	—	20	

Pouvoirs conducteurs de différents liquides

(Ed. Becquerel. — *Annales de chimie et de physique, juin* 1845.)

SUBSTANCES.	DENSITÉ	TEMPÉRATURE	CONDUCTIBILITÉ	COEFFICIENT d'augmentation de conductibilité pour 1° centigr.	OBSERVATIONS
Argent	»	0°	100.000.000,00		
Eau saturée de sulfate de cuivre	1,1707	9°,25	5,42	0,0286	
Id. étendue de façon à occuper un volume double	»	9°,25	3,47		
Id. volume quadruple	»	9°,25	2,08		
Eau saturée de chlorure de sodium	»	13°,40	31,52		
Id. volume double	»	»	23,08		
Id. volume triple	»	»	17,48		
Id. volume quadruple	»	»	13,58		
Eau saturée de bichlorure de cuivre et étendue d'eau à 5 fois son volume	»	»	10,35		
Eau saturée de nitrate de cuivre	1,6008	13°,00	8,995		
Id. volume 3/2	»	»	16,208		
Id. volume double	»	»	17,073		maximum.
Id. volume quadruple	»	»	13,442		
Eau saturée de sulfate de zinc	1,4410	14°,40	5,77	0,0322	
Id. volume double	»	»	7,13		maximum.
Id. volume quadruple	»	»	5,43		
250 gr. eau et 30 gr. iodure de potassium	»	12°,50	11,20		
220 gr. eau et 20 gr. acide sulfurique monohydraté	»	19°,00	88,68		
Acide nitrique à 36° du commerce	»	13°,09	93,77	0,0263	
30 gr. protochlorure d'antimoine. 120 gr. eau 100 gr. acide chlorrhydrique	»	15°	112,01		

Ce tableau met en évidence le maximum de conductibilité des solutions de nitrate de cuivre et de sulfate de zinc. Il ne le fait pas apparaître pour le sel marin. Ce maximum correspond à 24,4 pour 100 d'eau.

Résistance de différents liquides

Tableau calculé par M. Fleeming Jenkin (*Electricity and Magnetism*), *d'après* M. Becker. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1850-1851.

SULFATE DE CUIVRE.	SOLUTION	TEMPÉRATURE 14°	16°	18°	20°	24°	28°	30°	OBSERVATIONS — centigrades.
8 parties	100 parties	45,7	43,7	41,9	40,2	37,1	34,2	32,9	Ces nombres représentent la résistance de 1 centimètre cube exprimée en ohms, unités anglaises.
12 —	—	36,3	34,9	33,5	32,2	29,9	27,9	27,0	
16 —	—	31,2	30,0	28,9	27,9	26,1	24,6	24,0	
20 —	—	28,5	27,5	26,5	25,6	24,1	22,7	22,2	
24 —	—	26,9	25,9	24,8	23,9	22,2	20,7	20,0	
28 —	—	24,7	23,4	22,1	21,0	18,8	16,9	16,0	

SULFATE DE ZINC	TEMPÉRATURE 10°	12°	14°	16°	18°	20°	22°	24°	CENTIG.
96 gram. dans 100cc de solution.....	22,7	21,4	20,2	19,2	18,1	17,1	16,3	16,5	Résistance de 1 c.c. en ohms.
Id. volume double...			21,1	20,3	19,5	18,8	18,1	17,3	

ACIDE NITRIQUE	TEMPÉRATURE 2°	4°	8°	12°	16°	20°	24°	28°	Id.
Densité 1,36.....	1,94	1,83	1,65	1,50	1,39	1,30	1,22	1,18	

ACIDE SULFURIQUE ÉTENDU	TEMPÉRATURE 0°	4°	8°	12°	16°	20°	24°	28°	Id.
Densité 1,10.....	1,37	1,17	1,04	0,925	0,845	0,786	0,737	0,709	
— 1,20.....	1,33	1,11	0,926	0,792	0,666	0,567	0,486	0,411	
— 1,25.....	1,31	1,09	0,896	0,743	0,624	0,509	0,434	0,358	
— 1,30.....	1,36	1,13	0,94	0,79	0,662	0,561	0,472	0,394	
— 1,40.....	1,69	1,47	1,30	1,16	1,05	0,964	0,896	0,839	
— 1,50.....	2,74	2,41	2,13	1,89	1,72	1,61	1,52	1,43	
— 1,60.....	4,82	4,16	3,62	3,11	2,75	2,46	2,21	2,02	
— 1,70.....	9,41	7,67	6,25	5,12	4,23	3,57	3,07	2,71	

Ce tableau montre que la résistance minimum de l'acide sulfurique dilué correspond au mélange qui a pour poids spécifique 1,25.

— Le tableau suivant montre que ce mélange est celui qui marque 28 degrés à l'aréomètre et qui contient 32 à 34 parties d'acide monohydraté pour 100 du mélange en poids, ou environ une partie d'acide monohydraté pour deux d'eau en poids, ou environ 27 parties d'acide pour 100 d'eau en volume.

Acide sulfurique hydraté

Table de M. Bineau

Degré de l'aréomètre.	Densité.	La température étant 0°		La température étant 15°	
		Acide monohydraté pour 100.	Acide anhydre pour 100.	Acide monohydraté pour 100.	Acide anhydre pour 100.
5,0	1,060	5,1	4.2	5,4	4,5
10,0	1,075	10,3	8,4	10,9	8,9
15,0	1,116	15,5	12,7	16,3	13,3
20,0	1,161	21,2	17,3	22,4	18,3
25,0	,209	27,2	22,2	28,3	23,1
30,0	,262	33,6	27,4	34,8	28,4
33,0	,296	37,6	30,7	38,9	31,8
35,0	,320	40,4	33,0	41,6	34,0
36,0	,332	41,7	34,1	43,0	35,1
37,0	,345	48,1	35,2	44,3	36,2
38,0	,357	44,5	36,3	45,5	37,2
39,0	1,370	45,9	37,5	46,0	38,3
40,0	1,383	47,3	38,6	48,4	39,5
41,0	,397	48,7	39,7	49,9	40,7
42,0	,410	50,0	40,8	51,2	41,8
43,0	,424	51,4	41,9	52,5	42,9
44,0	,438	52,8	43,1	54,0	44,1
45,0	453	54,3	44,3	55,4	45,2
46,0	468	55,7	45,5	56,9	46,4
47,0	483	57,1	46,6	58,2	47,5
48,0	1,498	58,5	47,8	59,6	48,7
49,0	1,514	60,0	49,0	61,1	50,0
50,0	,530	61,4	50,1	62,6	51.1
51,0	,546	62,9	51,3	63,9	52,2
52,0	,563	64,4	52,6	65,4	53,4
53,0	,580	65,9	53,8	66,9	54,6
54,0	,597	67,4	55,0	68,4	55,8
55,0	,615	68,9	56,2	70,0	57,1
56,0	,634	70,5	57,5	71,6	58,4
57,0	1,652	72,1	58,8	73,2	59,7
58,0	1,671	73,6	60,1	74,7	61,0
59,0	691	75,2	61,4	76,3	62,3
60,0	1,711	76,9	62,8	78,0	63,6
61	1,732	78,6	64,2	79,8	65,1
62,0	1,753	80,4	65,7	81,7	66,7
63,0	1,774	82,4	67.2	83,9	68,5
64,0	796	84,6	69,0	86,3	70,4
65,0	1,819	87,4	71,3	89,5	73,0
65,5	830	89,1	72,1	91,8	74,9
65,8	837	90,4	73,8	94,5	77,1
66,0	842	91,3	74,5	100,0	81,6
66,2	1,846	92,5	75,5	»	»
66,4	852	95,0	77,5	»	»
66,6	857	100,0	81,6	»	»

Résistance de différents liquides

ACIDE SULFURIQUE ÉTENDU d'après SAWELJEV (*Extrait de* WIEDEMANN)				CHLORURE DE SODIUM (sel marin)		NITRATE DE POTASSE (salpêtre)	
Poids spécifique.	Parties en poids de SO^3Ho pour 100 parties du mélange.	Température en degrés centigrades.	Résistance.	Poids contenu dans 100 grammes du mélange.	Résistance à 18° centig.	Poids contenu dans 100 grammes du mélange.	Résistance à 18° centig.
1,003	0,5	16,1	16,01	25,8758	0,59852	18,9167	0,83271
1,018	2,2	15,2	5,47	24,4033	0,57982 (1)	13,7647	1,10626
1,053	7,9	13,7	1,884	20,9787	0,63840	10,4840	1,35099
1,080	12,0	12,8	1,368	17,0174	0,71109	6,6079	1,94955
1,147	20,8	13.6	0,960	10,4525	1,03934	4,3964	3,32633
1,190	26,4	13,0	0.871	6,0957	1,55599	1,5452	6,38318
1,215	29,6	12,3	0,830	3,6880	2,46492		
1,225	30,9	13,6	0,862	1,7177	5,56571		
1,252	34,3	13,5	0,874				
1,277	37,3		0,930				
1,348	45,4	17,9	0,973				
1,393	50,5	14,5	1,086				
1,492	60,6	13,8	1,549				
1,638	73,7	14,3	2,786				
1,726	81,2	16,3	4,337				
1,827	92,7	14,3	5,320				

Les nombres ci-dessus font ressortir la conductibilité maximum du mélange de 29 à 30 parties d'acide monohydraté pour 100; il y a donc ici un désaccord avec le tableau précédent.

(1) Minimum.

Les chiffres ci-dessus sont extraits d'un mémoire de M. Schmidt; *Annales de Poggendorf*, 1859. — Voir Wiedemann, tome I, p. 324.

On voit que la conductibilité maximum ou résistance minimum de la solution de sel marin correspond à 24,4 pour 100 d'eau. Les nombres se rapportent à l'étalon de résistance de Jacobi et doivent être multipliés par 598×10^7 pour être rapportés aux mesures électro-magnétiques absolues.

Résistance de différents liquides (*suite*)

Expériences de HORSFORD (1847). — *Voir* WIEDEMANN

Chlorure de potassium (27gr6 dans 500 grammes d'eau.....	577,100
Id. Id. volume d'eau double.....	1,103,700
Id. Id. Id. quadruple.....	2,006,500
Chlorure de sodium (27gr6 dans 500 grammes d'eau.....	577,100
Id. Id. volume d'eau double.....	1,488,200
Chlorure de calcium dissous : densité 1,04.....	672,560
Chlorure de magnésium.....	672,560
Chlorure de zinc.....	1,092,500

Expériences WIEDEMANN (1856) *de* 18° *à* 20° *centigrades.*

Solution de sulfate de cuivre $SO^3\,CuO + 5H\,O$

31gr,17	dans un litre d'eau.....	7,805,000	L'unité choisie est la résistance du platine.
62 34	»	4,202,000	
77 92	»	3,514,000	
93 51	»	3,178,000	
124 68	»	2,567,000	
155 85	»	2,181,000	
187 02	»	1,936,000	

Solubilité de diverses substances

Les solides se dissolvent dans l'eau en proportions différentes suivant la température; certains corps présentent un maximum de solubilité pour une température déterminée; enfin certaines substances insolubles dans l'eau pure se dissolvent dans d'autres solutions. Le phénomène présente donc une extrême complication. Nous avons emprunté les renseignements suivants à un ouvrage fort rare et fort intéressant : *First Outlines of a Dictionary of solubilities of Chemical substances,* by Frank Storer. Cambridge, Massachussetts, 1864.

NOM DU SEL.	FORMULE.	100 PARTIES D'EAU DISSOLVENT n PARTIES DE LA matière anhydre.	100 PARTIES D'EAU DISSOLVENT n PARTIES DE LA matière hydratée de la formule ci-contre.	POIDS SPÉCIFIQUE.	TEMPÉRATURE.	VARIATION DE LA SOLUBILITÉ AVEC LA TEMPÉRATURE.
Sulfate de cuivre	$CuO\,SO^3 + 5HO$	23,6	42,7	1,2147	18°	Croissante.
Vitriol bleu						
Sulfate de zinc	$ZnO\,SO^3 + 7HO$	53,37	163,2	1,465	20°,5	Croissante.
Vitriol blanc						
Sulfate de fer	$FeO\,SO^3 + 7HO$	25,62	60	1,2232	17°	Croissante.
Vitriol vert						
Sulfate de magnésie	$MgO\,SO^3 + 7HO$	30,9	93,75	.....	10°	Croissante.
—	—	33,7	107,0	1,288	15°	
Chlorure de sodium	$NaCl$	35,837	.....	1,207	15°	Peu variable.
— d'ammonium	AzH^4Cl	37,02	.....	1,08	18°75	Rapid. croiss.
— de calcium	$CaCl + 6HO$	.....	400	.....	15°	Rapid. croiss.
— de magnésium	$MgCl$	200	.....	.....	15°,5	
— d'aluminium	$Al^2Cl^3 + 12HO$	.....	400	.....		
— de zinc	$ZnCl$	354	.....	1,598	12,5	Croissante jusqu'à 62°.
— de manganèse	$MnCl + 4HO$	.....	151	.....	8°	
Protochlorure de cuivre	$CuCl + HO$	.....	63	.....	12°,5	Croissante.
Sesquichlorure de fer	Fe^2Cl^3	Soluble.				
Bichromate de potasse	$KO\,2CrO^3$	10	.....	.....	18°,7	
— de soude	$NaO\,2CrO^3$	Plus soluble que le précédent.				
— de chaux	$CaO\,2CrO^3 + 3HO$	très soluble.	.....	.....	15°	
Permanganate de potasse	$KO\,Mn^2O^7$	6,25				
— de soude	$NaO\,Mn^2O^7$	très soluble.				
Potasse	KO	100		2,4		
Soude	NaO	77,8		2,00		

COUPLE THERMO-ÉLECTRIQUE. — CUIVRE. — BISMUTH 0° ET 100°				1	Volts	0,00546
J. Regnauld :	zinc	Sulfate de zinc	Sulfate de cadmium	Cadmium	55	— 0,300
»	cuivre	Hydrate de potasse	Sulfate de cuivre	Cuivre	90	— 0,491
Wheatstone :	amalgame de zinc... zinc 1 — Mercure 15.	Sulfate de cuivre	—	—	153	— 0,835
Daniell :	zinc	— de zinc	—	—	165	— 0,901
Daniell :	— amalgamé	SO^3 HO + 10 eau en poids	—	—	173	— 0,945
Grove :	— —	SO^3 HO + 10 eau en poids	Acide azotique	Platine	310	— 1,692
Joule :	— —	Sulfate de soude	—	—	311	— 1,698
	— —	Sel marin	—	—	324	— 1,769
J. Regnauld :	amalg. de potassium.	Chlorure de potassium	Chlorure de platine	Platine	417	— 2,276
»	potassium 1 et mercure 150					
Joule :	zinc amalgamé	Hydrate de potasse	SO^3 HO + 10 HO	Peroxyde de plomb en lame galvanoplastique.	466	— 2,544
J.Regnauld :	zinc	Chlorure de zinc	Chlorure de cadmium	Cadmium	42	— 0,229
	—	Bromure —	Bromure —	—	42	— 0,229
	—	Iodure —	Iodure —	—	45	— 0,246
	—	Azotate —	Azotate —	—	42	— 0,229
	— amalgamé	Sulfate —	Sulfate —	—	58	— 0,316
	— —	SO^3 HO + 5 H O	— —	—	59	— 0,322
	zinc	Chlorure de zinc	Chlorure de cobalt	Cobalt	114	— 0,622
	—	Azotate —	Azotate —	—	94	— 0,513
	—	Sulfate —	Sulfate de nickel	Nickel	127	— 0,693
	—	Chlorure —	Chlorure —	—	109	— 0,595
	—	Azotate —	Azotate —	—	131	— 0,715
	—	Sulfate —	Sulfate de cuivre	Cuivre	175	— 0,955
	—	Azotate —	Azotate —	—	160	— 0,873
	—	Acétate —	Acétate —	—	175	— 0,955
	—	Formiate —	Formiate —	—	175	— 0,955
	—	Chlorure —	Chlorure —	—	175	— 0,955
	— amalgamé	SO^3 HO + 10 eau en volume.	Sulfate —	—	179	— 0,978
	— —	SO^3 HO + 10 eau en volume.	Acide azotique 1 vol. Eau 5 vol.	Platine	310	— 1,692
Marié-Davy :	zinc	Sulfate de zinc	Sulfate d'alumine	Aluminium	35	— 0,191
	—	Acide sulfurique étendu	Sulfate mercureux	Charbon	220(?)	— 1,200

Influence de la dilution du sel dépolarisant (JULES REGNAULD, 1855)

Couples de Daniell :	Solution saturée de sulfate de cuivre.	Temp. 14°	175	—	0,955
—	— volume d'eau double.	— 14°	175	—	0,955
—	— — dix fois plus grand.	— 14°	174	—	0,950
—	— — vingt fois plus grand.	— 14°	172	—	0,939

Forces électromotrices

Poggendorff (1845). — Extrait de Wiedemann

Piles à un seul liquide (acide sulfurique étendu).

Acide. Poids spécifique = 1,838 avec 49 fois son poids d'eau.

		Daniell = 1,000
Zinc	Étain	0,409
Étain	Cuivre	0,410
Zinc	Cuivre	0,824
Fer	Cuivre	0,417
Zinc	Argent	1,053
Zinc	Cadmium	0,339
Cadmium	Fer	0,191
Zinc amalgamé	Fer	0,537
Zinc amalgamé	Étain	0,531

Piles à acide azotique étendu.

Acide (1,222 poids spécifique) avec 9 fois son poids d'eau.

Zinc amalgamé	Cuivre	0,882
—	Platine	1,495
Cuivre	—	0,616

Piles à acide chlorhydrique.

Zinc amalgamé	Acide chlorhydrique 1,113 étendu de 9 fois son poids d'eau	Cuivre	0,788
—	—	Platine	1,537
Cuivre	—	—	0,743
Argent	—	—	0,620

Piles à solution de potasse, etc.

Zinc.	Potasse dissoute dans 6 fois son poids d'eau	Fer	1,003
—	—	Argent	1,198
—	—	Platine	1,257
—	—	Antimoine	0,541
—	Carbonate de potasse. Solution concentrée	Fer	0,832
—	— »	Cuivre	0,909
—	— »	Platine	1,078
—	— »	Cuivre	0,077
Zinc.	Chlorure de potassium. Solution concentrée.	Fer	0,476
—	— »	Cuivre	0,743
—	— »	Platine	1,346
—	— »	Cuivre	0,260

Piles à deux liquides.

Fer..	$SO^3HO + 9HO$ en poids...	Sulfate de cuivre..	Cuivre....	0,461
—	Acide sulfurique.....	Acide nitrique....	Platine...	1,177

Pile de Grove

Zinc.	Acide sulfur. 1	Eau 4	Acide nitrique fumant		Platine	1,812
—	— 1	— 4	Ac. nitr. poids spéc..	1,33	—	1,678
—	— 1	— 12	—	1,33	—	1,603
—	— 1	— 4	—	1,19	—	1,558
—	— 1	— 12	—	1,19	—	1,512
—	Sulfate de zinc.....		—	1,33	—	1,550
—	Sel marin Na Cl.....		—	1,33	—	1,765

Pile Daniell

Zinc.	Ac. sulf. 1	Eau 4	Sulf. de cuivre, solut. concent.		Cuivre	1,000
—	— 1	— 12	—	—	—	0,906
—	Sel mar. 1	— 4	—	—	—	1,000

Zinc.	Bichromate de potasse 3	Acide sulf. 4	Eau 18	Cuivre...	0,961
—	—	—	—	Charbon.	1,574
—	—	—	—	Platine..	0,977

Forces électromotrices

JOULE (1844). — *Extrait de* WIEDEMANN

Zinc amalg.	Solution de potasse.	Sulfate de cuivre.	Cuivre...	1,38
—	Eau salée Na Cl.	—	—	1,06
—	Sulfate de soude.	—	—	1,04
—	Eau acidulée.	—	—	1,00
—	—	Acide nitrique.	Platine..	1,87
—	Eau salée Na Cl.	—	—	1,98
—	Solution de potasse.	—	—	2,34

BUFF (1857). — *Extrait de* WIEDEMANN

Zinc amalg.	Ac. sulf. étendu.	Acide nitrique.	Platine.....	1,787
—	—	—	Charbon.....	1,780
—	—	—	Bioxyde de manganèse.	1,960
—	—	—	Fonte de fer..	1,775
—	—	Mélange chrom. 1	Charbon.....	1,972

BUFF (1865

GROVE.....	Zinc amalg.	Ac. sulf. ét.	Ac. nitrique	Platine....	1,759
BUNSEN.....	—	—	—	Charbon...	1,734
CALLAN.....	—	—	—	Fonte de fer	1,700
POGGENDORFF	—	—	Mél. chrom.	Charbon...	1,796
DANIELL.....	—	—	Sulf. de cuiv.	Cuivre....	1,000
MEIDINGER...	Z.n. amalg.	—	—	—	0,948

Expériences de BEETZ (1853). — *Extrait de* WIEDEMANN

DANIELL.....	Zinc.	Acide sulf. étendu.	Sulf. de cuivre.	Cuivre..	1,00
GROVE.....	—	—	Acide nitrique.	Platine.	1,708
	—	—	Acide chlorhyd.	—	1,372
	—	—	Chlor. de potas.	—	1,506
	—	—	Chlor. de sod.	—	1,499
	—	—	Brom. de sod.	—	1,451
	—	—	Iodure de sod.	—	1,021
	—	—	Ac. sulf. étendu	—	1,539
	—	Sulfate de zinc.	—	—	1,466

1 Mélange chromique ainsi composé :
Bichromate de potasse.. 12 Acide sulf. monohydraté.. 25 Eau. 100

Forces électromotrices

Expériences de PETRUSCHEFSKY (1857). — *Extrait de* WIEDEMANN

DANIELL.....	Zinc amalg.	4 vol. ac. sulf. 100 vol. eau.	Sulf. de cuiv.	Cuivre.	1,00
	Z. n. amalg.	—	—	—	0,93
	Zinc amalg.	Eau salée NaCl	—	—	1,05
	Z. n. amalg.	—	—	—	1,01
GROVE	Zinc amalg.	Ac.sulf.étend.	Ac. nitrique.	Platine.	1,78
BUNSEN.....	—	—	—	Charb..	1,69
	—	—	—	F.de fer	1,72

Expériences de RAOULT (1864). — *Annales de chimie et de physique.*

SMÉE..... Zinc amalg. Acide sulfur. étendu. Platine platiné.
Quand il y a dégagement de gaz hydrogène sur le platine..... 0,59
Avant le dégag. de gaz et le liquide contenant de l'air en dissol. 0,69

Extrait du Formulaire de CLARK *et* SABINE

					Volts
DANIELL.....	Zinc amalg.	1 acide sulfur. 4 eau.	Solut. sat. de sulf.de cuiv.	Cuivre	1,079
—	—	1 acide sulfur. 12 eau.	—	—	0,978
—	—	—	Solut. sat. de nitr.de cuiv.	—	1,000
MARIÉ DAVY.	—	—	Pâte de sulf. d'oxydule de mercure.	Charb.	1,524
LECLANCHÉ..	—	Solution de sel ammoniac.	Bioxyde de manganèse.	—	1,481
BUNSEN.....	—	1 acide sulfur. 12 eau.	Acide nitriq. fumant.	—	1,964
—	—	—	Ac. nit. (1,38)	—	1,888
POGGENDORFF	—	1 acide sulfur. 12 eau.	25 ac. sulf. 12 bichrom. de potas. 100 eau.	—	2,028
GROVE.....	—	1 acide sulfur. 4 eau.	Acide nitriq. fumant.	Platine	1.956

Expériences de WARREN DE LA RUE *et* MULLER

Zinc.	Sel ammoniac.	Chlorure d'argent.	Argent....	1,059
La même, dans une autre série d'expériences.....				1,03
Zinc.	Sel ammoniac.	Bromure d'argent.	Argent.....	0,908
—	—	Iodure d'argent.	—	0,758

Forces électromotrices

RÉCAPITULATION GÉNÉRALE

					Volts
DANIELL.....	Zinc amalg.	1 acide sulfur. 4 eau (en poids)	Sulf. de cuiv. saturé.	Cuivre	1,079
	—	1 acide sulfur. 12 eau (en poids)	—	—	0,978
	—	—	Azot. de cuiv. saturé.	—	1,000
	Z. n. amalg.	—	Sulf. de cuiv.	—	0,909
	—	Sulfate de zinc.	—	—	0.955
	Zinc amalg.	1 Chlor. de sod. 4 eau.	—	—	1,060
GROVE.....	Zinc amalg.	1 acide sulfur. 4 eau.	Ac. nitrique fumant.	Platine	1,956
	—	Eau salée.	Ac. nitr. 1,33	—	1,904
	—	1 acide sulfur. 12 eau.	—	—	1,810
	—	Sulfate de zinc.	—	—	1,672
	—	1 acide sulfur. 10 eau (?).	—	—	1,780
BUNSEN	—	Ac. sulf. étendu.	Acide nitriq.	Charb.	1,734
CALLAN.....	—	—	—	Fonte de fer.	1,700
POGGENDORFF	—	—	Mél. chrom.	Charb.	1,796
—	—	—	—	—	2,028
MARIÉ DAVY.	—	1 acide sulfur. 12 eau.	Pâte de sulf. d'oxydule de mercure.	—	1,524
—	—	Ac. sulf. étendu.	—	—	1.33
LECLANCHÉ...	—	Sel ammon. en solut. saturée.	Bioxyde de manganèse	—	1,481
DE LA RUE..	Zinc.....	—	Chlor. d'arg.	Argent	1,059
BECQUEREL..	—	Sulfate de zinc.	Sulf. de pl.	Plomb.	0,55
NIAUDET.....	—	Chlorure de sod. solution à 25 p. 100.	Chlorure de chaux.	Charb.	1,65
DUCHEMIN....	—	—	Perchlorure de fer.	Plomb	1,541
	Platine....	Ac. sulf. étendu.	Ac. sulf. ét.	Platine	1,79
PLANTÉ.....	Plomb.....	Ac. sulf. étendu.	Ac. sulf. ét.	Plomb	2,5
CLARK.....	Zinc amalg.	Sulfate de zinc.	Pâte de sulf. d'oxydule de mercure.	Merc.	1,457

CONCLUSION

Nous avons fait connaître dans ce qui précède les piles hydro-électriques, c'est-à-dire des appareils propres à produire des courants électriques au moyen de l'énergie chimique. Ce sont des appareils de transformation de l'énergie chimique en électricité.

Les piles thermo-électriques dont nous n'avons pas parlé sont des appareils de transformation de chaleur en électricité. Elles ont fait des progrès très importants dans ces dernières années, et tout fait penser qu'avant peu elles rendront des services à l'industrie, tandis qu'elles n'ont jusqu'ici présenté d'intérêt qu'aux physiciens.

Ces deux genres d'appareils ne sont pas les seuls qui servent à la production de l'électricité ; on peut citer d'abord les machines électriques à frottement, les électrophores et les machines du genre de celle de Holtz.

Mais une autre catégorie, celle des machines magnéto-électriques, a pris une importance rapidement croissante dans ces dernières années. Des progrès énormes ont été réalisés notamment par M. Gramme et ont amené la construction d'appareils d'une puissance sans précédent.

Ces machines, machine à frottement, machine de Holtz, machines magnéto-électriques, sont toutes des appareils de transformation du mouvement en électricité, et doivent à ce point de vue être rangées dans la même classe.

Il paraît certain que tous les appareils producteurs d'électricité qu'on imaginera rentreront dans une de ces trois catégories ; en d'autres termes, il ne paraît pas possible de produire de l'électricité sans dépenser de l'énergie chimique, de la cha-

leur ou du mouvement; par la raison que l'énergie ne se présente que sous ces quatre formes.

Les piles hydro-électriques ont fait moins de progrès dans ces dernières années que les appareils des deux autres classes, mais elles en ont d'immenses à faire.

Tout d'abord il faut éclaircir la nature exacte des réactions chimiques qui s'y produisent; il est vraiment fâcheux qu'on ne sache pas au juste ce qui se passe dans la pile de Grove ou de Bunsen.

Il faut expliquer les variations fort petites, mais incontestables, de la force électromotrice des piles même complètement dépolarisées, comme celle de Daniell.

Il faut étudier les variations de la résistance intérieure; variations très considérables et incomplètement expliquées par le changement de composition chimique des liquides.

Enfin il faut mettre en œuvre de nouvelles réactions parmi celles en nombre infini que présente la chimie, et surtout arriver à se passer du zinc qui s'est, pour ainsi dire, imposé jusqu'ici à tous les inventeurs.

TABLE DES MATIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

PILES A UN SEUL LIQUIDE

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION

Pages.

Définitions. 1
Origine du nom de la pile. 2
Première idée de la pile. 3
Propriétés du zinc amalgamé. 6
Inconstance des piles simples. 7
Association des éléments de pile en tension 9

CHAPITRE II

DESCRIPTION DE LA PILE DE VOLTA ET DE SES DÉRIVÉES

Pile à colonne. 11
Pile à couronne de tasses 12
Pile de Cruikshanks. 12
Pile de Wollaston. 13
Pile en hélice. 15
Pile de Muncke. 16
Pile à sable. 17
Nature de l'action chimique dans la pile de Volta. 17
Action de l'air sur les piles. 19

CHAPITRE III

GÉNÉRALITÉS SUR LES PILES

Notions sur la résistance électrique. 20
Généralités sur la force électromotrice et la résistance. 21
Force électromotrice. 23
Mesure des forces électromotrices. 27
Résistance intérieure de la pile. 28
Diverses manières d'associer les couples voltaïques. 30

Pages.
Voltamètre. — Quantité d'électricité. 33
Courants secondaires. — Électrodes polarisées. 36
Étude de la polarisation d'un couple de Volta. 37
Loi de Gaugain relative à la polarisation des piles. 40
Polarisation dans une pile de plusieurs éléments. 41

CHAPITRE IV

PILES A ACIDE SULFURIQUE

Piles à électrodes de charbon. 42
Fabrication et emploi des électrodes de charbon. 43
Pile zinc-fer. 46
Pile fer-cuivre. 46
Autres combinaisons. 47
Pile de Smee. 48
Pile à charbon platiné de Walker. 49
Pile de Tyer. 50
Pile du baron d'Ebner. 52
Piles analogues à celle de Smee. 52
Observations sur la polarisation des électrodes dans les piles précédentes. 53

CHAPITRE V

PILES A ACIDES DU TYPE DE LA PILE DE VOLTA

Piles à acide chlorhydrique. 55
Piles à acide nitrique 55
Piles à acides divers. 56

CHAPITRE VI

PILES A LIQUIDE NON ACIDE

Piles au sel marin. 57
Bouée électrique de M. Duchemin. 59
Pile zinc-cuivre-eau de mer. 60
Pile zinc fer-eau de mer. 61
Renversement accidentel du courant. 62
Action chimique dans les piles au sel marin. 64
Piles marines. 64
Piles au sel ammoniac. 65
Pile Bagration 65
Pile à électrodes de charbon. 66
Action de l'air sur la pile précédente. 68
Action chimique dans les piles au sel ammoniac. 68
Pile zinc-fer-eau. 69
Pile fer-étain 69
Pile à alun. 70
Observations sur les piles à un liquide. 71

CHAPITRE III

OBSERVATIONS GÉNÉRALES SUR LES PILES DANIELL

Pages.
Amalgamation du zinc de la pile Daniell. 123
Galvanoplastie. 124
Anomalies dans l'action chimique dans les piles Daniell. 125

CHAPITRE IV

PILES DÉRIVÉES DE LA PILE DANIELL

Pile à sulfate de mercure de Marié Davy. 128
Affaiblissement de la pile à sulfate de mercure. 130
Pile à sulfate de mercure sans vase poreux. 133
Pile à renversement de M. Trouvé. 133
Pile de Gaiffe 134
Pile étalon de M. Latimer Clark. 135
Pile à sulfate de plomb 137
Affaiblissement de la pile à sulfate de plomb. 138
Piles à sels divers (du type Daniell). 139

CHAPITRE V

PILES A CHLORURES

Pile au chlorure de platine 140
Pile au chlorure d'argent 141
Pile de Gaiffe. 146
Pile au chlorure de cuivre. 147
Pile au chlorure de mercure. 148
Pile au chlorure de plomb. 148
Pile au perchlorure de fer 149
Couple à acide hypochloreux. 150
Pile au chlorure de chaux. 150
Pile à l'hypochlorite de soude . . . . . .

DEUXIÈME SÉRIE

CHAPITRE VI

PILES A ACIDES

Pile de Grove. 153
Actions chimiques dans la pile de Grove. 155
Détails pratiques 156

Pages
Pile de Bunsen, modèle français. 157
Amalgamation des zincs. 159
Montage de la pile. 161
Chargement de la pile. 162
Démontage de la pile. 166
Composition des liquides. 168
Pile de Bunsen, modèle allemand. 169
Pile de Bunsen, modèle Faure. 171
Force électromotrice et résistance des piles à acide nitrique. 172
Pile de Maynooth ou de Callan. 173
Expériences de Daniell sur l'étendue et la place des électrodes. . . . 174
Pile à acide chlorique. 175
Pile à acide chromique. 175
Piles à acides divers. 175

TROISIÈME SÉRIE

CHAPITRE VII

PILES A OXYDES

Pile au peroxyde de plomb. 177
Piles au peroxyde de manganèse. 178
Pile Leclanché. 178
Avantages de la pile Leclanché. 180
Détails de construction et d'usage 183
Différentes formes de la pile Leclanché. — Pile renversée 185
Pile modifiée par Tyer. 186
Pile à mélange aggloméré. 187
Pile Leclanché à plaques agglomérées. 189
Pile de MM. Clarke et Muirhead. 190
Force électromotrice. — Dépolarisation. 191
Action chimique. 192
Affaiblissement de la pile Leclanché. 194
Durée pratique de la pile Leclanché. 194
Pile de Gaiffe. 196

QUATRIÈME SÉRIE

CHAPITRE VIII

PILES A MÉLANGES DÉPOLARISANTS

Pile à chlorate de potasse et acide sulfurique. 200
Combinaisons analogues. 200
Piles à bichromate de potasse et acide sulfurique. 200

Pages
Action chimique dans les piles au bichromate. 202
Application à la télégraphie. 204
Expériences de Gaugain. 205
Emploi en Angleterre. — Pile Fuller. 206
Piles militaires 208
Dernier modèle du génie militaire. 210
Pile Grenet ou pile bouteille. 212
Pile de M. Trouvé. 214
Pile pneumatique de Byrne. 216
Agitation du liquide. 217
Échauffement des piles. 219
Pile Camacho 220
Pile Delaurier. 222
Pile à bioxyde de manganèse et acide sulfurique. 222
Pile à bioxyde de manganèse et acide chlorhydrique. 223

TROISIÈME PARTIE

PILES DIVERSES

Piles sèches. 225
Piles à consommation de charbon 227
Piles à électrodes identiques. 229
Piles à électrodes inattaquées. 229
Pile à gaz oxygène de Becquerel. 230
Piles à gaz. 231
Piles secondaires 232
Piles de Planté 234

TABLEAUX NUMÉRIQUES

Conductibilités électriques des solides. 244
Variations avec la température. 244
Résistances spécifiques de divers solides. 244
Résistances spécifiques déterminées par Matthiessen à 0°. 245
Pouvoirs conducteurs de différents liquides. 246
Résistance de différents liquides. 247
Acide sulfurique hydraté. 248
Résistance de différents liquides, suite. 249
Solubilité de diverses substances. 250
Forces électromotrices. 251
Forces électromotrices. Récapitulation. 256

CONCLUSION. 257

Paris — Typ. G. Chamerot, 19, rue des Saints-Pères. — 6737.

cR

2u

OCT 193